



# Corrosion d'aciers inoxydables austénitiques au silicium dans les conditions transpassives

J. Stolarz

## ► To cite this version:

J. Stolarz. Corrosion d'aciers inoxydables austénitiques au silicium dans les conditions transpassives. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1989. Français. NNT: . tel-01145218

**HAL Id: tel-01145218**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01145218>**

Submitted on 23 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée par

Jacek STOLARZ

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux)

**CORROSION D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES  
AU SILICIUM DANS LES CONDITIONS TRANSPASSIVES**

soutenue à SAINT-ETIENNE le 20 Janvier 1989

composition du jury :

Monsieur	M. Froment	Président
Messieurs	F. Dabosi A. Désestret	Rapporteurs
Messieurs	M. Biscondi S. Hashimoto J. Le Coze A. Pourbaix J.P. Trottier	Examineurs



PL 1066.1..2

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre 24 MD

# THESE

présentée par

Jacek STOLARZ

pour obtenir le titre de

## DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

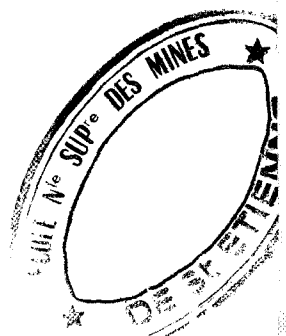
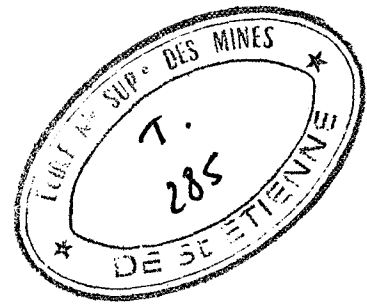
(Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux)

## CORROSION D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES AU SILICIUM DANS LES CONDITIONS TRANSPASSIVES

soutenue à SAINT-ETIENNE le 20 Janvier 1989

### composition du jury :

Monsieur	M. Froment	Président
Messieurs	F. Dabosi A. Désestret	Rapporteurs
Messieurs	M. Biscondi S. Hashimoto J. Le Coze A. Pourbaix J.P. Trottier	Examineurs





1910.

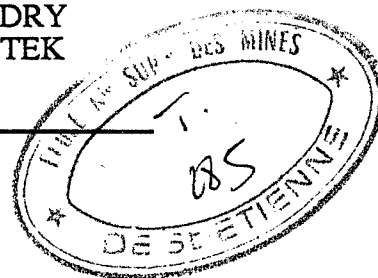
1911. 1912. 1913.

1914. 1915. 1916.

# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur :  
Directeur des Etudes :  
Directeur des Recherches :  
Secrétaire Général :

M. Philippe SAINT RAYMOND  
M. Jean CHEVALIER  
M. François MUDRY  
M. J. Claude PIATEK



## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Economie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
GOUX	Claude	Métallurgie
LE COZE	Jean	Matériaux
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
PERRIN	Michel	Géologie
PEROCHE	Bernard	Informatique
PLA	Jean-Marie	Mathématiques
RIEU	Jean	Mécanique-Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

## PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. LADET	Pierre	Automatique
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

## DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

## MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
COURNIL	Michel	Chimie
DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
DRIVER	Julian	Matériaux
Mle FOURDEUX	Angeline	Matériaux
MM. GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Génie Electrochimique-Biotechnologie
MONTHEILLET	Franck	Matériaux
THEVENOT	François	Génie des Matériaux
THOMAS	Gérard	Chimie
TRAN MINH	Cahn	Génie Electrochimique-Biotechnologie

## PERSONNALITE HABILITEE A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE.

M. MAGNIN	Thierry	Matériaux
-----------	---------	-----------

## PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT-ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean-Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------



A Monsieur le Professeur Jean LE COZE  
en témoignage de ma profonde gratitude



Ce travail a été effectué dans le Département Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean LE COZE, que je tiens à remercier tout particulièrement pour la façon dont il m'a guidé et la confiance qu'il m'a témoignée.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherches au CNRS, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je remercie particulièrement Monsieur A. DESESTRET, Ingénieur Conseil, pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues tout au long de mon travail.

Monsieur F. DABOSI, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, a accepté la tâche ingrate d'être rapporteur de cette thèse. Je le prie d'accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également Messieurs M. BISCONDI, Maître de Recherche à l'EMSE, S.HASHIMOTO, Professeur à l'Université de Kyoto, A.POURBAIX, Directeur du CEBELCOR et J.P. TROTTIER, Directeur de Recherches à l'Ecole des Mines de Paris, qui ont bien voulu faire partie du Jury.

Je tiens à remercier particulièrement Messieurs G. TRIBOULET, P. JOUFFREY et P. PASSET pour leur disponibilité, l'aide technique et l'ambiance du travail qu'ils ont su créer.

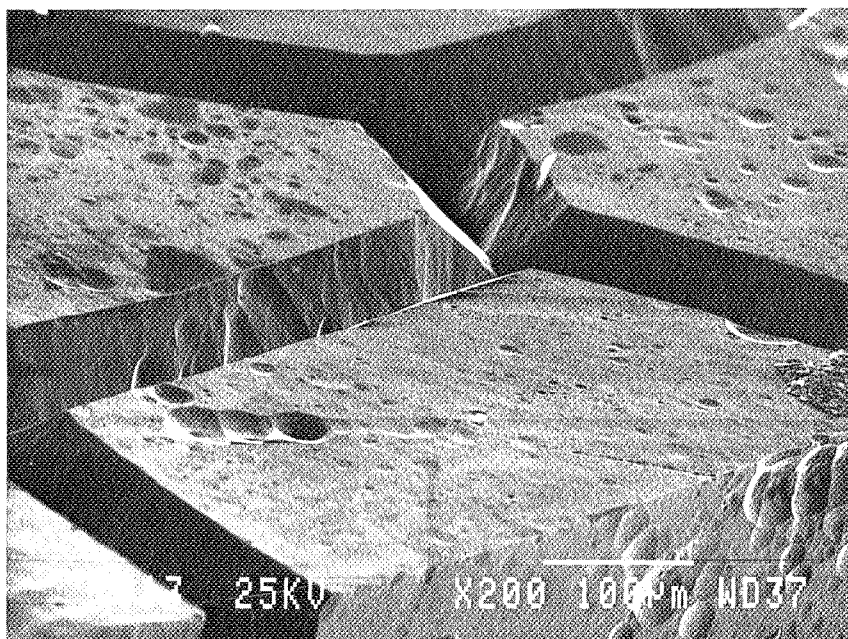
Enfin, j'exprime toute ma sympathie envers toutes les personnes du Département Matériaux qui, grâce à des relations amicales qu'ils ont créées, ont contribué au bon déroulement de mon travail.





**A mes parents**







## SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>I. Rappel bibliographique</b>	<b>9</b>
<b>II. Matériaux étudiés et la méthode expérimentale</b>	<b>61</b>
<b>III. Corrosion généralisée</b>	<b>89</b>
<b>IV. Corrosion intragranulaire</b>	<b>111</b>
<b>V. Modèle de dissolution électrochimique des joints de grains</b>	<b>131</b>
<b>VI. Corrosion intergranulaire</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>195</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>201</b>
<b>Annexe</b>	<b>209</b>



## INTRODUCTION

### UTILISATION D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES DANS LES MILIEUX NITRIQUES - LE ROLE DU SILICIUM

*Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-18Cr-10Ni sont couramment utilisés dans les installations de traitement chimique des combustibles nucléaires, où ils se trouvent en contact avec des solutions d'acide nitrique dont le caractère oxydant favorise en général la passivité du métal. Cependant, lorsque le milieu nitrique devient trop oxydant soit en raison d'une augmentation de la concentration en  $\text{HNO}_3$  et/ou de la température, soit par l'addition de certains ions, ces aciers peuvent poser de graves problèmes de corrosion. Les conditions électrochimiques peuvent alors devenir transpassives et, en plus de vitesses de dissolution généralisée très élevées par rapport au domaine de passivité, l'acier court le risque de subir une violente attaque localisée intra- ou intergranulaire. Bien que les aciers en question se caractérisent par de très faibles teneurs en impuretés, particulièrement en carbone, le danger d'une attaque intergranulaire est important, selon un mécanisme différent de celui de la corrosion intergranulaire "classique" d'aciers "sensibilisés". L'attaque intergranulaire des aciers inoxydables dans les conditions très oxydantes peut avoir lieu même en l'absence totale de précipitations de carbures de chrome aux joints. La relation, connue depuis des années, entre l'intensité de cette corrosion et la présence de certains solutés tels que le silicium et le phosphore dans l'acier a orienté l'attention des chercheurs sur des études systématiques de l'influence de P et Si aussi bien dans les milieux nitriques, proches de ceux utilisés dans la pratique industrielle, que dans d'autres solutions où les conditions électrochimiques de transpassivité sont imposés par un dispositif potentiostatique.*

*Le silicium joue un rôle particulièrement intéressant. Des additions de cet élément provoquent une corrosion intergranulaire dont le maximum se situe vers une teneur de 1% Si en masse. Pour des teneurs plus élevées, l'attaque diminue notablement pour disparaître complètement vers 3-4% Si. Ce comportement du silicium a permis, à l'échelle industrielle, de résoudre le problème de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables dans les conditions très oxydantes, en fixant la teneur en silicium autour de 4%. Or, dans les conditions transpassives, les additions de silicium, particulièrement au-dessus de 2% en masse, provoquent une nette augmentation des vitesses de dissolution générale des aciers. Pour cette raison, la mise en œuvre*



*des aciers inoxydables à très faibles teneurs en silicium ( $\leq 0,1\%$  en masse) a été envisagée. Les aciers de ce type (par exemple URANUS 16 de la Société UNIREC) sont considérés comme insensibles vis-à-vis de la corrosion intergranulaire transpassive, tout en se caractérisant par des vitesses de dissolution générale très satisfaisantes. Cependant, d'autres problèmes de corrosion localisée (en particulier intragranulaire) qui se sont manifestés dans ces aciers, montrent que la nature des processus de corrosion liés à la présence du silicium est loin d'être connue.*

## **SEGREGATION INTERGRANULAIRE DU SILICIUM RELATION AVEC LES PROCESSUS DE CORROSION LOCALISEE**

*Le phénomène de corrosion intergranulaire que nous venons d'évoquer est généralement expliqué par la présence de ségrégations intergranulaires. Plusieurs études, menées à l'aide de techniques directes et indirectes ont confirmé cette idée non seulement pour les aciers inoxydables, mais aussi pour de nombreux alliages à base nickel.*

*Ces résultats montrent l'intérêt d'utiliser les expériences de corrosion intergranulaire dans les conditions très oxydantes pour étudier le phénomène de ségrégation. Cette technique expérimentale, relativement facile à mettre en œuvre, permet de travailler sur des échantillons massifs, avec un appareillage peu sophistiqué. De plus, elle rend possible l'étude des matériaux dans lesquels l'absence de fragilité intergranulaire exclut l'utilisation de la spectrométrie d'électrons Auger.*

*Les méthodes d'étude de la corrosion intergranulaire peuvent être divisées en deux groupes: premièrement, les matériaux sont testés dans leur propre environnement pour mesurer leur susceptibilité à la corrosion; deuxièmement, ils sont testés dans des milieux différents des conditions naturelles afin d'obtenir des corrélations avec les paramètres caractérisant les joints de grains. De nombreux tests existent, mais la plupart d'entre eux restent très spécifiques puisque utilisés principalement pour contrôler les alliages pouvant présenter des précipitations intergranulaires (test Huey, test Strauss). En règle générale, ces méthodes ne permettent pas d'étudier les mécanismes de la corrosion intergranulaire.*

*Les études sur la corrosion intergranulaire ont largement bénéficié de progrès effectués dans les techniques potentiostatiques et potentiocinétiques. Il en est résulté une définition des conditions électrochimiques de l'attaque (contrôle et stabilité de la tension d'électrode, du courant, de la quantité d'électricité traversant la cellule) meilleure que lors de la mise en œuvre de tests de corrosion libre.*

*La plupart des travaux ont été effectuées sur des matériaux polycristallins. La mise en œuvre de bicristaux présentant des joints aux caractéristiques bien déterminées a conduit à une meilleure connaissance du comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion. Un autre point à souligner concerne la mise en œuvre de matériaux très purs. Des travaux effectués ces dernières années ont montré le rôle important joué par certaines impuretés dans la corrosion intergranulaire.*

*Il est donc intéressant d'envisager l'application d'une technique d'étude de la corrosion intergranulaire qui permettrait d'établir des corrélations entre les ségrégations et la structure des joints. Les recherches systématiques de ce type sont très peu nombreuses en raison des difficultés liées à la fois à la fabrication des échantillons bicristallins et à la technique de la spectrométrie d'électrons Auger.*

## **BUT POURSUIVI - PRESENTATION DES RESULTATS**

*Notre travail a eu pour but d'analyser les deux aspects du phénomène de corrosion d'aciers inoxydables austénitiques dans les conditions transpassives.*

*Premièrement, il s'agit de déterminer et de séparer les contributions dues au silicium et celles liées à la présence d'autres impuretés et éléments d'addition, en comparant les comportements d'aciers de pureté industrielle et d'alliages de très haute pureté, dans des conditions électrochimiques rigoureusement contrôlées.*

*Deuxièmement, nous nous sommes fixé pour objectif d'étudier l'influence de la structure intergranulaire sur la ségrégation du silicium à l'aide d'une technique d'attaque dans les conditions transpassives.*

*Notre exposé est donc composé des parties suivantes:*

*Dans le chapitre I nous présentons un résumé bibliographique concernant d'une part le comportement vis-à-vis de la corrosion d'aciers inoxydables dans les conditions transpassives et, d'autre part, les relations connues entre les phénomènes de corrosion et de ségrégation intergranulaires.*

*Le chapitre II est consacré à la présentation des matériaux étudiés et des techniques expérimentales mises en œuvre.*

*Au chapitre III nous analysons le comportement des aciers vis-à-vis de la dissolution généralisée dans les conditions transpassives, aussi bien dans le milieu nitrique, que dans une solution d'acide sulfurique à potentiel imposé.*

*Dans le chapitre IV sont discutés les phénomènes de corrosion localisée intragranulaire*

*Le chapitre V est consacré à la présentation de notre modèle de corrosion intergranulaire transpassive, ainsi qu'à la discussion des possibilités de son utilisation dans l'analyse de la ségrégation intergranulaire.*

*Le chapitre VI présente nos résultats expérimentaux de corrosion intergranulaire transpassive des aciers inoxydables. Dans la première partie nous discutons l'influence de la composition des aciers et des conditions expérimentales sur l'intensité de la corrosion intergranulaire. La seconde partie est consacrée à l'analyse du rôle de la structure des joints de grains dans le phénomène de corrosion. Nous utilisons pour cela des bicristaux de flexion autour de l'axe  $\langle 001 \rangle$  de l'acier 17Cr-13Ni contenant entre 0 et 1% Si.*

*L'interprétation des résultats est fondée sur le modèle de dissolution présenté dans le chapitre V, ainsi que sur des résultats récents de simulation de structure des joints de grains contenant des atomes ségrévés.*

CHAPITRE I  
**RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE**



## **1. CORROSION TRANSPASSIVE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES**

- 1.1. Conditions transpassives des aciers inoxydables**
- 1.2. Corrosion généralisée**
- 1.3. Corrosion intragranulaire**
- 1.4. Corrosion intergranulaire**

## **2. RELATION ENTRE SEGREGATION ET CORROSION INTERGRANULAIRES DANS LES METAUX**

- 2.1. Ségrégation d'équilibre. Approche théorique.**
- 2.2. Ségrégation hors d'équilibre**
- 2.3. Techniques expérimentales d'étude des ségrégations**
- 2.4. Application des tests de corrosion intergranulaire à l'étude des ségrégations**
  - 2.4.1. Test de corrosion libre dans l'acide picrique**
  - 2.4.2. Test à potentiel contrôlé dans l'acide sulfurique**
- 2.5. Influence de la structure des joints de grains sur la ségrégation et la corrosion intergranulaires**
  - 2.5.1. Variation des propriétés physiques des métaux en fonction de la structure des joints**
  - 2.5.2. Relation entre la ségrégation intergranulaire et la structure du joint**
  - 2.5.3. Relation entre la corrosion intergranulaire et la structure du joint**

## **3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA SEGREGATION ET LA CORROSION INTERGRANULAIRES: ALLIAGES Fe-Cr-Ni DE STRUCTURE CFC**

- 3.1. Alliages de très haute pureté**
- 3.2. Le carbone**
- 3.3. Le silicium**
- 3.4. Le phosphore**
- 3.5. Le soufre**
- 3.6. L'azote**





# 1. CORROSION TRANSPASSIVE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

## 1.1. Conditions transpassives des aciers inoxydables

La passivité est une propriété fondamentale pour la résistance à la corrosion d'un certain nombre de métaux, par ailleurs actifs dans la classification des potentiels normaux. Le schéma (Fig.I.1) illustrant le comportement d'un acier inoxydable dans un milieu acide, montre que la formation d'une couche protectrice n'est possible que dans les conditions électrochimiques bien définies.

Si le milieu est réducteur, l'acier se dissout à l'état dit "actif". Lorsque le potentiel augmente, le pic d'activité est suivi par un plateau à faible courant correspondant à la passivité, qui se caractérise donc par une vitesse de dissolution très faible. C'est la zone d'utilisation normale des aciers inoxydables. Dans le cas d'un milieu très oxydant, le courant croît à nouveau - ces conditions sont appelées "transpassives". Dans cette zone de potentiels, il est parfois possible d'observer une variation de pente ou un palier, ou même un maximum suivi d'un minimum de courant (courbes 2 et 3 - Fig.I.1). Ce phénomène est appelé "passivité secondaire" malgré de nettes différences avec la passivité proprement dite, notamment en ce qui concerne les vitesses de dissolution.

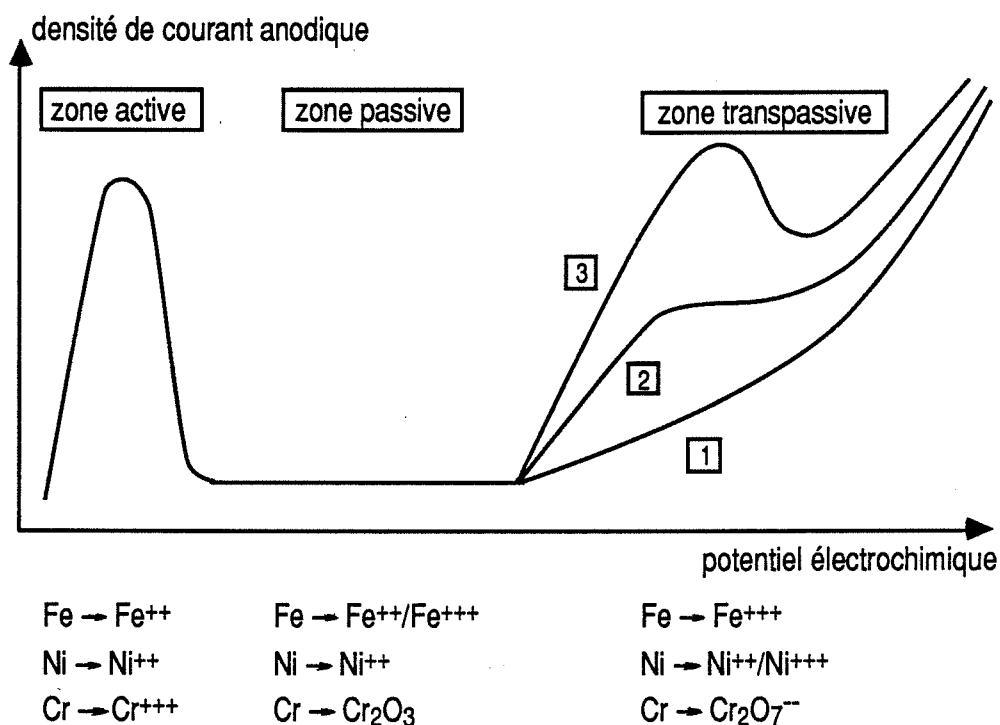


Fig. I.1. Schéma du comportement d'un acier inoxydable dans un milieu acide, en fonction du potentiel électrochimique

Désestret et Froment (1964, 1965) ont montré que les variations de courant de polarisation dans le domaine transpassif correspondaient à des différences de vitesse d'attaque des aciers et non à des réactions parasites (dégagement d'oxygène). De plus, l'importance du phénomène de passivité secondaire est très étroitement liée à des modifications, même faibles de la composition de l'acier (Désestret, 1964).

Dans les solutions d'acide nitrique, utilisées dans les usines de traitement de combustibles nucléaires, la transition entre les domaines passif et transpassif se situe à des concentrations voisines de 70 à 80%. Il est difficile de déterminer exactement la concentration limite car elle dépend fortement de facteurs tels que la température ou la présence de certains ions oxydants dans la solution (Désestret et coll., 1977). Même les solutions diluées d'acide nitrique peuvent être rendues très oxydantes par des ions chrome ou vanadium, ce qui risque de situer l'acier dans des conditions transpassives. Plusieurs problèmes de corrosion peuvent alors se poser, notamment celui d'une rapide attaque intergranulaire, même en l'absence de carbures de chrome précipités. Dans la pratique industrielle, il est courant d'utiliser le test de corrosion dans l'acide nitrique concentré à ébullition (test Huey - ASTM A262 - 55T) pour déterminer la susceptibilité des aciers inoxydables à la corrosion intergranulaire dans les conditions limites entre la passivité et la transpassivité (Champion, 1964). Cependant, comme il s'agit d'un test de corrosion à potentiel libre, il est très difficile de l'appliquer pour des études approfondies du comportement d'aciers dans le domaine transpassif. En effet, les conditions électrochimiques lors de cet essai peuvent varier considérablement au cours du temps et avec la composition de l'acier, ce qui rend quasi impossible l'interprétation des processus de corrosion survenant dans les matériaux divers.

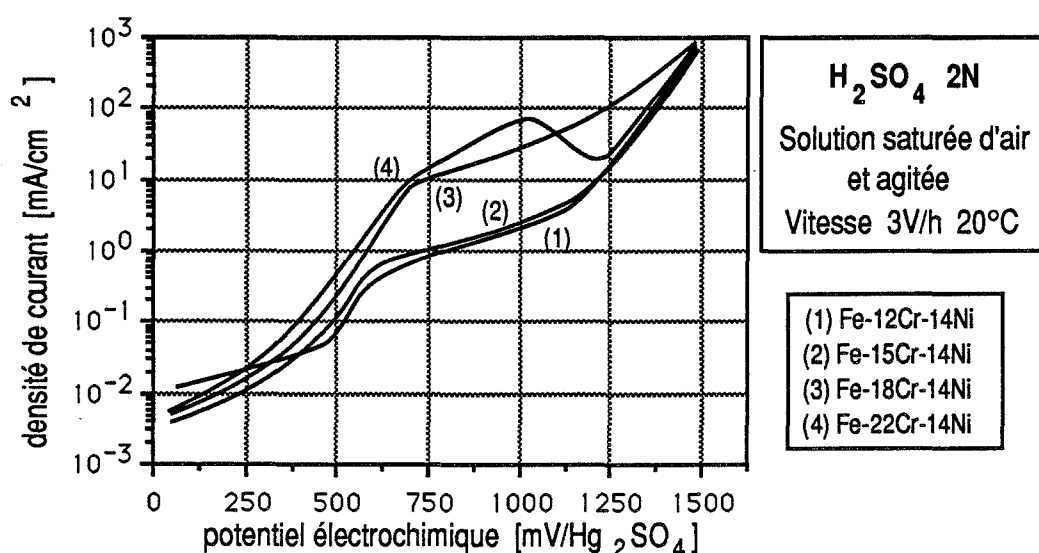


Fig. I.2. Influence de la teneur en chrome sur les courbes de polarisation des aciers inoxydables dans le domaine transpassif (d'après Désestret, 1964)

Pour cette raison, on se sert souvent d'autres techniques expérimentales, permettant de contrôler les conditions électrochimiques des essais de corrosion. Lors de tests effectués dans des solutions d'acide sulfurique, les conditions transpassives sont obtenues en imposant le potentiel désiré à l'échantillon dans un montage potentiostatique. En dehors de sa simplicité, cette technique permet de comparer la sensibilité de différents matériaux vis-à-vis de la corrosion générale et localisée dans des conditions électrochimiques identiques.

## 1.2. Corrosion généralisée

Du fait des variations parallèles de la densité de courant et de la vitesse de dissolution dans le domaine transpassif (Désestret et Froment, 1964, 1965), les courbes de polarisation des aciers inoxydables dans l'acide sulfurique peuvent être utilisées pour l'analyse de la corrosion généralisée. Il est ainsi possible de déterminer le rôle de différents éléments dans les conditions électrochimiques identiques (milieu - potentiel - température). Cette façon d'aborder le problème présente certains avantages par rapport aux tests de corrosion à potentiel libre, bien qu'elle ne donne pas, en général, de renseignements exacts sur le comportement de différents alliages dans les conditions réelles d'utilisation. En effet chaque élément d'alliage modifie le potentiel de corrosion libre, ce facteur n'étant pas pris en compte par les tests utilisés dans la pratique industrielle, par exemple le test Huey, qui ne prévoient pas la mesure du potentiel électrochimique ni celle de son évolution au cours du temps.

Désestret (1964) a montré que le chrome et le nickel provoquent, chacun, une augmentation nette de densité de courant dans le domaine transpassif, jusqu'à la fin de la passivité secondaire, c'est-à-dire pour les potentiels compris entre 500 et 1250 mV environ, par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux - Fig.I.2. et I.3. Lorsque les teneurs en carbone et en silicium sont suffisamment basses, il faut que la proportion de chrome atteigne 20% pour que la passivité secondaire puisse apparaître. La forme des courbes de polarisation, présentant un minimum de passivité secondaire, est indépendante de la teneur en nickel. La différence entre les densités de courant au maximum et au minimum de passivité secondaire est d'autant plus importante que la teneur en nickel est plus élevée. Il semble néanmoins que le phénomène de passivité secondaire dans ce groupe d'aciers soit plutôt dû à une teneur en silicium relativement importante.

En effet, Désestret et coll. (1968) et Perrin et Aust (1981) ont montré que le silicium, dans le domaine des teneurs comprises entre 0 et 5% en masse, augmente la densité de courant anodique, particulièrement à des potentiels voisins du domaine de la passivité secondaire. Les résultats des études citées sont résumés dans la figure I.4: le pic de passivité secondaire n'apparaît

que pour les teneurs en silicium supérieures à 1% environ. Par ailleurs, lorsque la teneur en silicium est inférieure à 1%, les courbes de polarisation au début de la zone transpassive sont presque identiques.

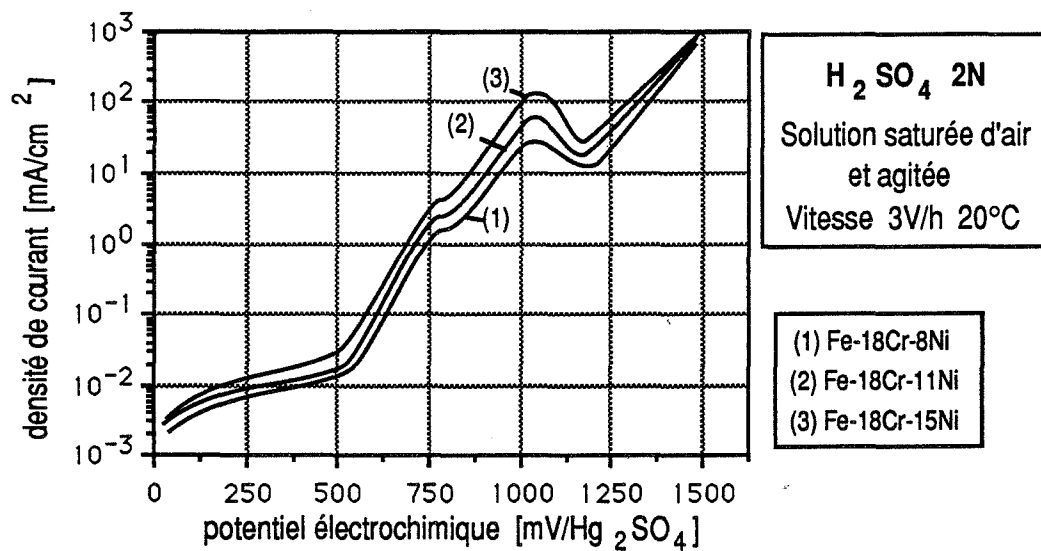


Fig. I.3. Influence de la teneur en nickel sur les courbes de polarisation des aciers inoxydables dans le domaine transpassif (d'après Désestret, 1964)

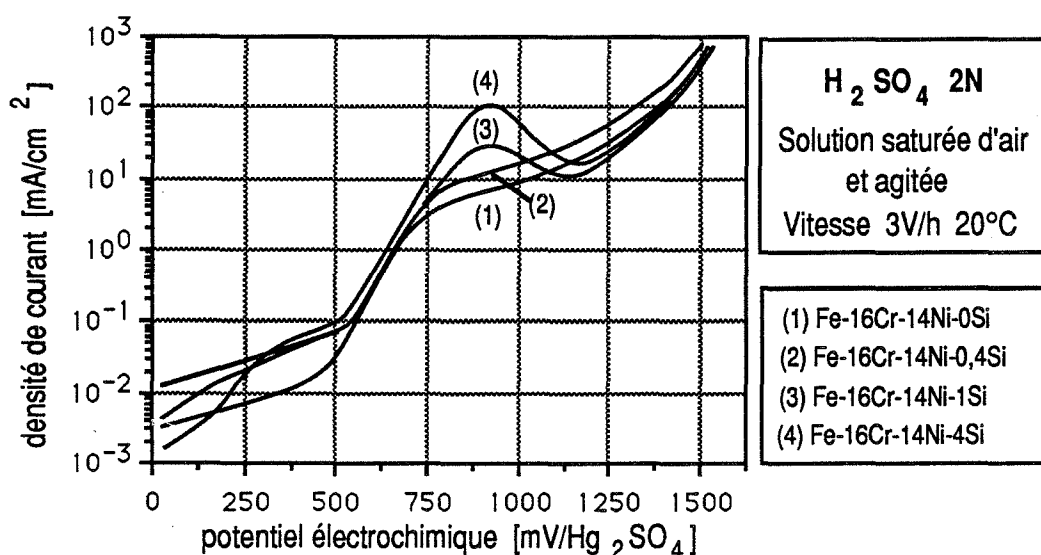


Fig. I.4. Influence de la teneur en silicium sur les courbes de polarisation des aciers inoxydables dans les conditions transpassives (d'après Désestret, 1964)

Enfin, l'influence exercée par le carbone mérite une attention particulière. De la même façon que pour les trois éléments déjà discutés, le carbone augmente les densités de courant dans la zone transpassive (Fig. I.5.). La différence entre les densités de courant au maximum et au minimum de passivité secondaire est d'autant plus grande que la teneur en carbone est plus élevée. Il semble néanmoins que seul le carbone en solution solide exerce cette influence sur les courbes de polarisation des aciers. Désestret (1964) a en effet montré que l'importance du phénomène de passivité secondaire diminue en fonction du temps de traitement thermique à la température de 700°C. De ce point de vue, la précipitation de carbures de chrome a une influence à peu près équivalente à celle d'une baisse de la teneur globale en carbone.

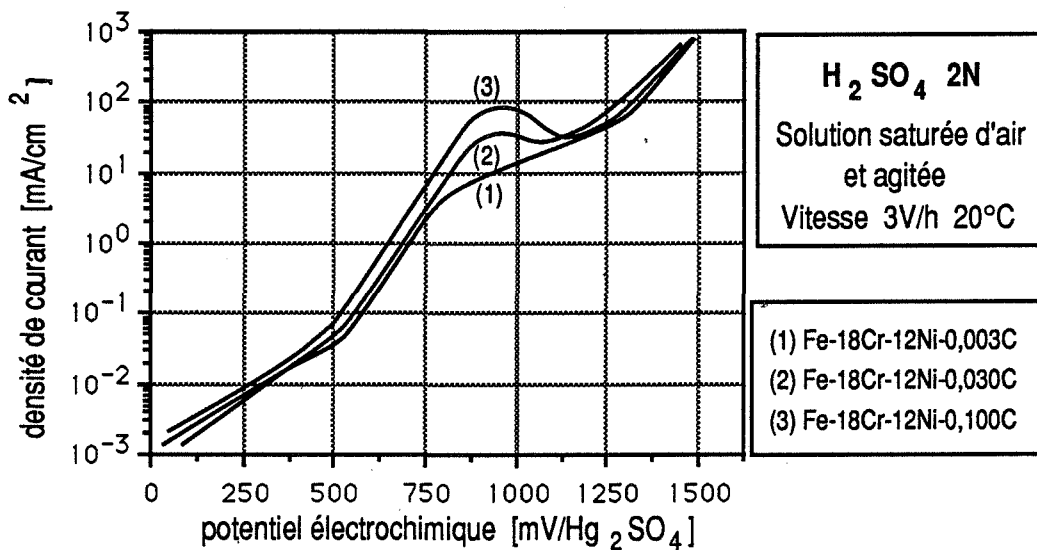


Fig. I.5. Influence de la teneur en carbone sur les courbes de polarisation des aciers inoxydables dans les conditions transpassives (d'après Désestret, 1964)

### 1.3. Corrosion intragranulaire

Trois types principaux de corrosion intragranulaire ont été décrits dans les aciers inoxydables lors de tests effectués dans les conditions transpassives : ondulations, piqûres (Désestret, 1964) et attaque en nid d'abeilles (Hatwell, 1956).

Les ondulations de la surface sont produites par une attaque de type généralisée. Elles traversent les joints de grains. Ce type de corrosion a été constaté aussi bien dans les milieux nitriques (Briant, 1983 et 1987) que dans l'acide sulfurique à potentiel imposé (Désestret, 1964, Stolarz, 1984). Désestret (1964) a observé les ondulations dans tous les aciers inoxydables aux teneurs en chrome supérieures à 10%. Dans les aciers inoxydables au silicium, une relation existe entre l'intensité de l'attaque intergranulaire et l'importance des ondulations (Stolarz et coll., 1987).

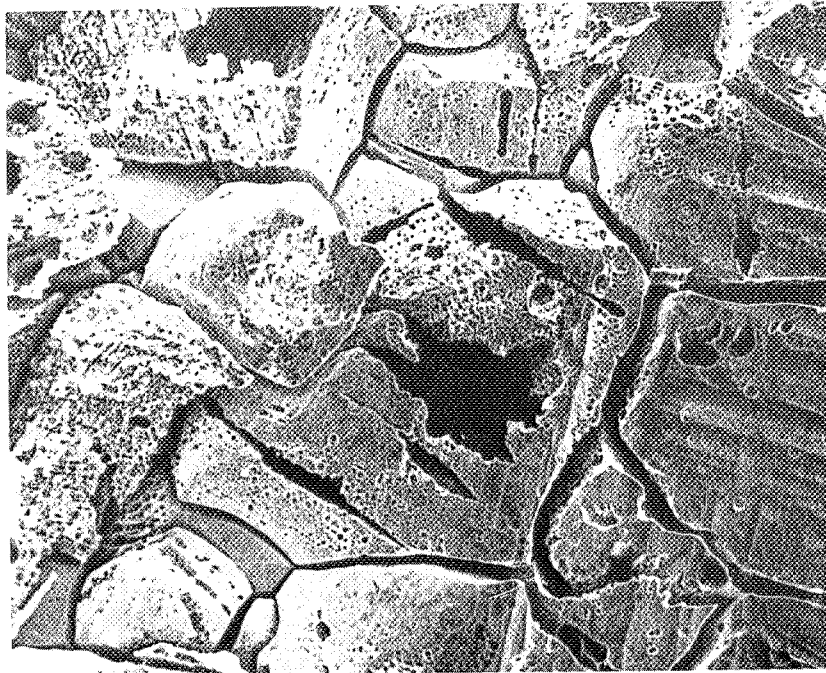


Fig. I.6. Corrosion de l'acier URANUS 16 dans l'acide nitrique concentré à ébullition - test Huey; 15 périodes de 48 heures (Désestret, communication personnelle)

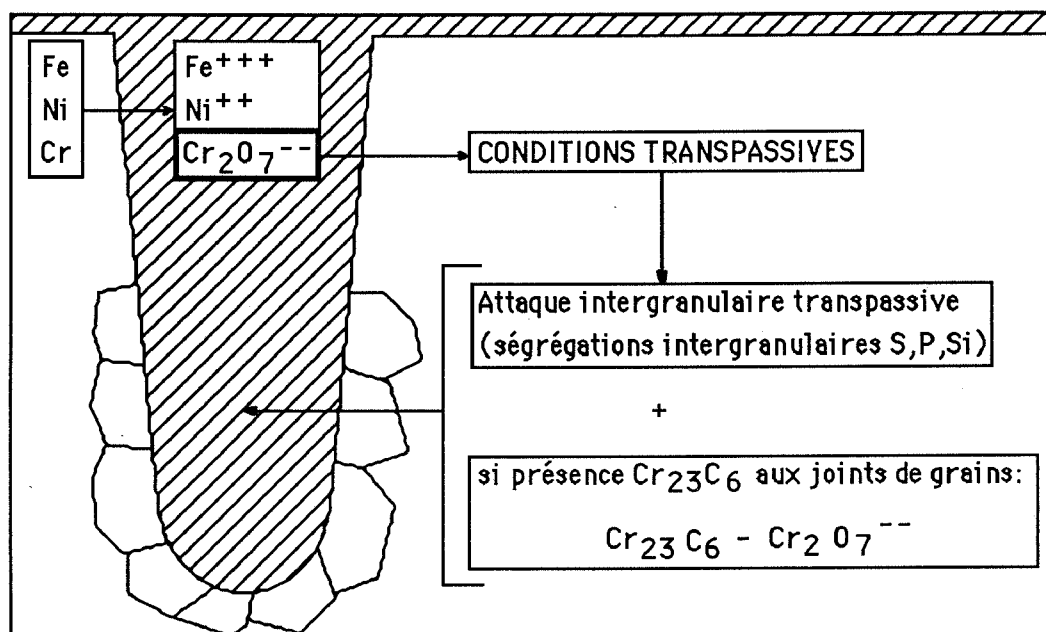


Fig. I.7. Effet de crevasse en solution HNO<sub>3</sub> (d'après Désestret et coll., 1982)

Briant (1987) explique ce phénomène par l'existence de gradients de composition créés à la solidification qui, en raison des faibles coefficients de diffusion dans les alliages cubiques à faces centrées, persistent même après de longs traitements thermiques d'homogénéisation à la température de 1200°C.

Les piqûres sont observées lors de tests dans l'acide sulfurique à des potentiels proches de la passivité secondaire (Désestret, 1964) et dans l'acide nitrique concentré et chaud (Briant, 1983). Une relation étroite entre la densité de piqûres et la teneur en soufre de l'acier a été établie par Briant. Les piqûres dans l'acier inoxydable de type 304 correspondent en effet à l'emplacement de précipités de sulfures qui se dissolvent rapidement dans l'acide nitrique. La profondeur de piqûres est voisine de la taille des précipités.

La corrosion en nid d'abeilles est une dissolution rapide du coeur des grains. Ce phénomène a été mis en évidence dans les aciers inoxydables par Hatwell (1956), qui l'explique par l'existence des zones déchromées autour de joints de grains. Les régions ayant les plus fortes teneurs en chrome se dissolvent le plus rapidement dans les conditions transpassives, créant l'aspect caractéristique de corrosion en nid d'abeilles. Cette hypothèse a été renforcée par le fait que seuls les aciers sensibilisés étaient atteints par ce type d'attaque.

Dans la pratique industrielle récente, une corrosion très sévère rappelant le faciès en nid d'abeilles a été observée sur un acier inoxydable URANUS 16 laminé, ayant subi une trempe incorrecte, que l'on peut décrire comme un refroidissement lent d'une centaine de degrés à partir de 1150°C, suivi d'une trempe à l'eau (Désestret et coll., 1982). Après des tests Huey, une attaque très profonde des coeurs de grains est apparue (Fig. I.6.). La dissolution des inclusions, qui entraîne la formation des cavités, serait à l'origine de cette attaque. Lors de maintiens dans l'acide nitrique concentré à ébullition, les conditions électrochimiques peuvent devenir nettement plus agressives à l'intérieur des cavités par enrichissement local de la solution en chrome hexavalent, provenant de la dissolution du métal (Fig. I.7.). Pourtant, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la relation qui existe entre la possibilité d'apparition de ce type d'attaque et le traitement thermique. En effet la corrosion en nid d'abeilles n'a jamais été observée dans les aciers correctement hypotrempés ni après le traitement d'une heure à la température de 700°C (Stolarz et coll., 1985).



## 1.4. Corrosion intergranulaire

Les aciers inoxydables austénitiques et plusieurs alliages à base de nickel subissent une corrosion intergranulaire lorsqu'ils sont maintenus à des potentiels correspondant au domaine de transpassivité. Les premières études de ce phénomène datent de 1959 (Streicher) et concernent l'attaque d'aciers inoxydables dans les milieux nitriques. Cette attaque peut avoir lieu même sur les alliages correctement hypereutectés, libres de toute précipitation intergranulaire, c'est-à-dire sans déchromisation locale (Coriou et coll., 1964).

Camus et coll. (1967) ont étudié le comportement des aciers inoxydables du type Fe-16Cr-14Ni au silicium dans une solution 2N d'acide sulfurique à un potentiel imposé dans le domaine transpassif. La même technique a été appliquée à des alliages nickel-silicium (Beaunier et Froment, 1974), à l'alliage 600 (Beaunier et coll., 1976) et nickel-soufre (Beaunier et coll., 1982). A partir de ces études, les caractéristiques de l'attaque intergranulaire dans les conditions transpassives peuvent être décrites de la manière suivante:

- la corrosion se traduit par la formation d'un sillon intergranulaire ;
- pour un potentiel donné, l'angle du sillon ne varie pas en fonction de la durée d'attaque ;
- la largeur et la hauteur du sillon évoluent linéairement avec le temps à potentiel fixe ;
- le plan du joint de grains est toujours le plan bissecteur de l'angle dièdre formé par les parois du sillon ;
- l'angle du sillon varie avec le potentiel dans le domaine transpassif ;
- l'intensité de l'attaque dépend fortement de la teneur en impuretés dans l'alliage.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène, complètement différent de la corrosion intergranulaire "classique" des aciers inoxydables sensibilisés. Sans s'attacher à la structure atomique fine des joints de grains, on peut admettre que l'existence de zones à énergie élevée modifie localement les conditions thermodynamiques de stabilité du matériau.

Flis (1968) a estimé la différence de potentiel  $\Delta V$  due à la différence d'énergie  $\Delta G$  d'atomes situés dans les joints et dans la matrice :

$$\Delta V = - \frac{\Delta G}{ZF} \quad (I.1)$$

si Z est la valence de dissolution et F le Faraday.

Dans le cas du fer  $\gamma$ , cette différence de potentiel est de l'ordre de 40 mV.

Un autre point de vue est de considérer la cinétique de dissolution anodique des zones intergranulaires (Flis, 1968). Le potentiel électrochimique étant supposé constant sur toute la surface du métal, il est admis que les énergies d'activation de dissolution varient entre la matrice et le joint, ce qui entraîne une différence de densité de courant anodique. La densité de courant anodique peut être exprimée par la relation suivante (Froment, 1975) :

$$i = i_0 \exp bV \quad (I.2)$$

avec  $i_0 = K \exp(-E_a/RT)$

K étant proportionnel à la densité superficielle de sites actifs.

Un autre facteur important à considérer est l'existence d'une couche protectrice recouvrant la surface du métal. Deux cas sont à discuter :

- la couche n'a qu'un effet limitatif sur la cinétique de dissolution et le concept de sites actifs reste valable ;
- la couche est perturbée au niveau des joints, ce qui facilite la dissolution des zones concernées (Désestret et coll., 1968) - cette hypothèse expliquerait que l'attaque intergranulaire est généralement la plus forte au potentiel inférieur du domaine de transpassivité où la couche protectrice n'est pas complètement détruite.

Toutes les hypothèses présentées évoquent la possibilité d'apparition d'une corrosion intergranulaire dans les matériaux parfaitement homogènes où la composition chimique des zones intergranulaires est strictement identique à celle de la matrice. Cependant, dans la plupart des cas étudiés l'intensité de cette attaque dépend très fortement de la présence de certaines impuretés susceptibles de ségréger aux joints de grains. Il s'agit par exemple du silicium et du phosphore dans les aciers inoxydables (Armijo, 1968), du silicium et du soufre dans le nickel (Beaunier et coll., 1976, 1982), du phosphore et du carbone dans les alliages à base de nickel contenant du fer et du chrome (Beaunier et coll., 1976). Il apparaît que les modifications de la composition chimique provoquées par les ségrégations intergranulaires jouent un rôle très important sinon décisif dans le processus de formation de sillons d'attaque.

Beaunier (1979) a développé le modèle de dissolution intergranulaire fondé sur des considérations cinétiques. La formation d'un sillon d'attaque intergranulaire y est expliquée comme résultant de la compétition entre deux vitesses de dissolution: l'une caractérisant le matériau massif, l'autre - la zone intergranulaire (Fig. I.8.).

Ainsi, l'angle du sillon peut être exprimé par la relation suivante :

$$\sin \alpha/2 = \frac{v_s}{v_j} \quad (I.3)$$

$$\text{avec: } v_s = i_s \frac{M_s}{Z_s F \rho_s}$$

$$\text{et } v_j = i_j \frac{M_j}{Z_j F \rho_j}$$

$v_{s,j}$  - vitesses de dissolution (cm/s) ;

$i_{s,j}$  - densités de courant (mA/cm<sup>2</sup>) ;

$M_{s,j}$  - masse atomique moyenne (g) ;

$\rho_{s,j}$  - densité moyenne (g/cm<sup>3</sup>).

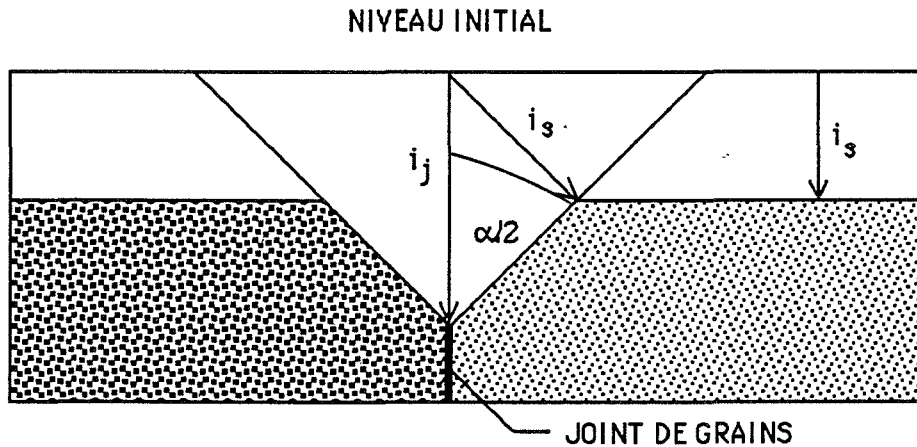


Fig. I.8. Mécanisme de dissolution des joints de grains (d'après Beaunier, 1979)

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux relatifs aux alliages nickel-silicium, Beaunier (1979) a postulé l'existence d'une relation entre les densités des courants  $i_s$  et  $i_j$  sous la forme d'une équation linéaire :

$$i_j = B + C i_s \quad (I.4)$$

La constante B est égale à un courant fictif de dissolution des joints de grains lorsque  $i_s$  est nul. La valeur de ce courant serait en relation avec l'excès de sites actifs au joint par rapport à la matrice. La constante C serait liée à la différence des énergies libres des atomes situés dans la matrice et au joint. Les densités de courants étant fonctions du potentiel électrochimique, la relation (I.4) permet d'expliquer la variation de l'intensité de l'attaque intergranulaire avec le potentiel dans le domaine transpassif. Signalons néanmoins qu'en raison de plusieurs hypothèses simplificatrices, l'équation I.4 n'est valable que dans le cas des matériaux parfaitement homogènes, où l'on peut admettre que :

$$\frac{M_s}{Z_s \rho_s} = \frac{M_j}{Z_j \rho_j}$$

L'application du modèle proposé par Beaunier au cas des alliages avec ségrégations sera discutée dans le paragraphe suivant consacré aux relations entre les phénomènes de ségrégation et de corrosion intergranulaires.

## 2. RELATION ENTRE SEGREGATION ET CORROSION INTERGRANULAIRES DANS LES METAUX

Le terme de ségrégation est généralement utilisé pour désigner toutes les hétérogénéités de composition chimique ou écarts locaux à la composition moyenne (Cabané, 1984). De façon plus précise, on distingue habituellement les ségrégations d'équilibre concernant les variations de comportement très localisées qui subsistent après de longs traitements thermiques d'homogénéisation et les ségrégations hors d'équilibre qui dépendent de la cinétique de transport des solutés vers les interfaces (Hondros, 1975).

### 2.1. Ségrégation d'équilibre. Approche théorique.

La ségrégation d'équilibre est celle qui subsiste dans un matériau après un long maintien en température. Ce phénomène se caractérise par le fait qu'il se produit sur une distance de l'ordre de quelques nanomètres à partir de l'interface concernée. Le nom de "ségrégation de Gibbs" est souvent employé pour la ségrégation d'équilibre, les théories de la ségrégation étant basées essentiellement sur les travaux de Gibbs concernant la chimie des surfaces.

Le modèle de Gibbs, initialement proposé pour décrire l'interface entre un liquide et un gaz (1928), ensuite généralisé à tous les types d'interfaces, présente très peu d'intérêt pour l'étude de la ségrégation intergranulaire. La variation de la tension superficielle y est considérée comme la seule force motrice de la ségrégation, bien qu'il semble (Murr, 1975) que ce soit plutôt la diminution de l'énergie libre par unité de surface qui contrôle ce processus. De plus, l'interface elle-même est décrite dans ce modèle de façon peu réaliste. Elle a une épaisseur nulle dans le modèle original de Gibbs (1928) ou bien est assimilée à une couche monomoléculaire de structure identique à celle de la phase volumique.

Dans le modèle de McLean (1957) l'abaissement  $\Delta E$  de l'énergie élastique de déformation lorsque l'atome de soluté est placé dans un joint est considéré comme produisant la force motrice du processus de ségrégation intergranulaire.

Ce modèle a été récemment reformulé par Nowicki et Biscondi (1987) pour un système binaire X-Y (X - soluté), dans lequel la ségrégation peut se produire sur M types de sites intergranulaires K. L'enthalpie de formation du bicristal dans un tel système s'écrit de façon suivante :

$$H = H_J^Y + \sum_{K=1}^M N_K h_K + \left( N - \sum_{K=1}^M N_K \right) h_o \quad (I.5)$$

avec:  $H_J^Y$  - enthalpie de formation du bicristal du métal Y pur ;  
 $N$  - nombre total d'atomes X ;  
 $N_K$  - nombre (par unité de surface) d'atomes X sur les sites du type K ;  
 $h_K$  - enthalpie de mélange du soluté X sur les sites K ;  
 $h_o$  - enthalpie de mélange du soluté dans la volume (par atome).

L'énergie libre de formation du bicristal :  $G = H - TS$ , a un minimum si  $\partial G / \partial N_K = 0$ , donc:

$$h_K - h_o - T \frac{\partial S}{\partial N_K} = 0 \quad (I.6)$$

Si l'on ne considère que le terme d'entropie de configuration, la solution de l'équation (I.6) est la suivante (Nowicki et Biscondi, 1988) :

$$\frac{t_K}{1-t_K} = \frac{t_o}{1-t_o} \exp \left( -\frac{H_{SK}}{kT} \right) \quad (I.6a)$$

avec :  $t_K = \frac{N_K}{Q_K}$  - taux d'occupation de X sur des sites du type K ;  
 $Q_K$  - nombre de sites du type K ;  
 $t_o$  - taux d'occupation de X sur les sites en volume ;  
 $H_{SK} = h_K - h_o$ .

L'équation (I.6) se réduit a celle proposée par McLean (1957) a condition que:

- il n'existe qu'un type des sites intergranulaires et l'enthalpie de ségrégation sur ces sites est égale à l'énergie de ségrégation  $E_S$  ;
- le nombre des sites intergranulaires Q est égal au nombre des atomes Y dans le joint ;
- la concentration intergranulaire  $c_j$  est égale à  $t_K$  et la concentration volumique  $c_v$  à  $t_o$ .

Alors:

$$\frac{c_i}{1-c_j} = \frac{c_v}{1-c_v} \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \quad (I.7)$$

Les conclusions du modèle de Mc Lean sont les suivantes :

- pour  $c_v$  constante, la ségrégation diminue quand la température augmente ;
- pour une température donnée, la ségrégation augmente quand la teneur volumique en soluté augmente ;
- il existe une valeur de saturation du joint en soluté.

Le modèle de McLean néglige les interactions entre atomes de l'espèce ségrégeante. La prise en compte de ces interactions se traduit par l'introduction d'un terme supplémentaire  $mW \frac{c_i}{c_j^0}$  proposé par Hondros et Seah (1977), où  $m$  est le nombre de coordination d'un atome dans l'interface et  $W$  - le paramètre énergétique caractérisant les interactions entre atomes du soluté.

Hondros (1975) a montré qu'il existe pour la plupart des systèmes binaires une relation (Fig.I.9) entre le facteur d'enrichissement du joint défini par:

$$\beta = \frac{c_i}{c_j^0 c_v}$$

et la solubilité volumique de l'élément ségrégeant  $c_v^0$ :

$$\beta = \frac{\ell}{c_v^0} \quad \text{avec } \ell \text{ entre 1 et 10.}$$

L'analyse de McLean (1957) de la cinétique de ségrégation intergranulaire, basée sur la diffusion d'atomes vers les joints de grains (lois de Fick), permet d'estimer le temps nécessaire pour qu'un niveau donné de ségrégation soit établi. L'équation correspondante est généralement utilisée sous la forme simplifiée suivante (Guttmann et coll., 1981) :

$$c_j(t) - c_j(t=0) = 4 c_v (Dt/\pi a^2)^{1/2} \quad (I.8)$$

Ainsi le temps dans lequel la ségrégation atteint 50% de son niveau à l'équilibre est égal à :

$$t_{50} = \frac{9 \left( \frac{c_{i \max}}{c_v} \right)^2 d^2}{64 D_v} \quad (I.9)$$

avec :  $d$  - épaisseur du joint ;

$D_v$  - coefficient de diffusion en volume de l'espèce ségrégeante dans la matrice.

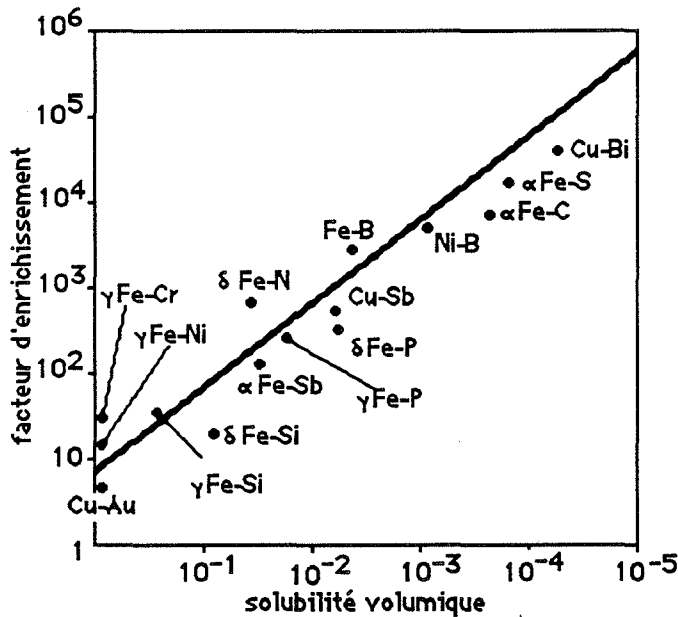


Fig. 1.9. Relation entre le facteur d'enrichissement du joint  $\beta$  et la solubilité volumique de l'élément ségrégeant  $c_v^0$  (d'après Hondros, 1975)

## 2.2. Ségrégation hors d'équilibre

Les phénomènes de ségrégation dans certains alliages produisent des variations de microdureté autour des joints de grains. Cette ségrégation peut s'étendre sur une distance de quelques dizaines de microns de part et d'autre du joint. Cette largeur est beaucoup plus grande que celle qui caractérise la ségrégation d'équilibre. De plus, elle dépend fortement de la vitesse de refroidissement dans un traitement thermique effectué à partir d'une température élevée. Aust et coll. (1968) ont proposé un modèle de ségrégation dû à l'élimination des lacunes en sursaturation. Les lacunes s'éliminent de préférence sur les surfaces, joints de grains et dislocations. Ces défauts étendus constituent des puits dont l'efficacité dépend de leur structure et de leur énergie (Baluffi, 1976). Dans le modèle en question, on suppose que le flux de lacunes vers les puits, qui a lieu lorsque la température varie, est accompagné d'un flux d'atomes de soluté. Dans une solution solide de substitution A-B (B - soluté), un flux de diffusion de lacunes vers les joints s'accompagne d'un déplacement dans le sens opposé de l'ensemble des atomes situés sur le même réseau que les lacunes mobiles. Selon Anthony (1969) le gradient de concentration en lacunes doit s'accompagner d'un gradient de concentration en soluté B. Ce gradient peut résulter soit d'une mobilité différente des atomes A et B, soit du degré d'association soluté-lacune.

L'application de ce modèle aux systèmes réels se heurte à plusieurs difficultés, liées au nombre de facteurs à considérer tels que : vitesse de trempe, nature de l'interaction soluté - lacune, variation des propriétés du système avec la température (Cabané, 1984).

Récemment, Karlsson et coll., (1988), en étudiant la ségrégation intergranulaire du bore dans l'acier inoxydable 316L, ont démontré la possibilité d'apparition de deux phénomènes, d'équilibre et hors d'équilibre, dans le même alliage selon le traitement thermique utilisé. La ségrégation hors d'équilibre est favorisée lorsque l'alliage subit un refroidissement à vitesse moyenne (variable selon le type d'alliage) à partir d'une température élevée (supérieure à 800°C pour l'acier 316L). La ségrégation augmente lorsque croît la température initiale. Par contre, après des traitements isothermes à basse température (inférieure à 800°C) suivis d'une trempe rapide, seule l'existence d'une ségrégation d'équilibre a pu être constatée (Karlsson et Norden, 1988). La largeur de la zone intergranulaire présentant un gradient de concentration lors d'une ségrégation d'équilibre est de l'ordre de 20 nm, donc nettement supérieure à celle qui caractérise le processus d'équilibre.

Notons également que l'apparition d'un pic de microdureté à proximité du joint ne peut pas être considérée, à elle seule, comme preuve d'une ségrégation hors d'équilibre, aucune corrélation entre ces deux phénomènes n'ayant été établie. Cabané (1984) suggère deux interprétations possibles. Selon le modèle classique, le pic serait dû directement au gradient de concentration qui s'étend sur quelques dizaines de microns, mais il peut aussi être l'effet du joint, différent selon l'énergie et la composition de celui-ci. Il est vrai, en effet, que les largeurs affectées par la ségrégation hors d'équilibre, mesurées directement par les techniques d'analyse ultra-fine (Karlsson et coll., 1988), ne sont en aucun rapport raisonnable avec celle que l'on constate lors de mesures de microdureté.

### **2.3. Techniques expérimentales d'étude des ségrégations**

Une technique idéale permettant d'étudier au sein d'un matériau massif la composition et la structure du joint et de son voisinage devrait en effet satisfaire simultanément à plusieurs exigences (Hondros, 1975) :

- avoir une résolution spatiale et en profondeur de l'ordre de quelques angströms ;
- être capable de détecter tous les éléments chimiques et de mesurer les quantités présentes aux joints de grains ;
- donner une information sur les liaisons chimiques de l'élément détecté ;
- pouvoir opérer sur un joint non exposé, pour éviter les perturbations mécaniques et la pollution dues à la rupture.



Plusieurs techniques indirectes d'étude de la ségrégation intergranulaire, relativement simples à mettre en œuvre, ont été développées. Elles sont fondées sur des relations entre la ségrégation et certaines propriétés des joints de grains. Leur avantage majeur est la possibilité d'étudier la ségrégation sur des échantillons massifs, sans détruire le matériau. Pour cette raison, ces méthodes conservent leur importance, malgré une corrélation souvent incertaine entre la propriété étudiée et la ségrégation. Les techniques indirectes le plus utilisées sont les suivantes (Cabané, 1984) :

- tension superficielle ;
- propriétés mécaniques ;
- diffusion intergranulaire ;
- corrosion intergranulaire.

La méthode de corrosion intergranulaire qui fait l'objet essentiel de notre travail sera discutée en détail au chapitre suivant.

Les techniques directes actuellement utilisées sont les suivantes :

- spectroscopie d'électrons Auger (AES) ;
- autoradiographie ;
- spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) ;
- microscopie ionique ;
- microscopie électronique à haute résolution (HREM) ;
- microscopie électronique en transmission avec balayage (STEM) ;
- retrodiffusion élastique d'ions accélérés.

Les difficultés liées à l'interprétation des résultats expérimentaux augmentent considérablement avec la complexité du système étudié (nombre de constituants, interactions entre constituants, nature des joints de grains). De ce fait, il est utile de travailler sur des matériaux très purs sous la forme la plus simple possible, c'est-à-dire de bicristaux présentant des joints aux caractéristiques bien définies.

## 2.4. Application des tests de corrosion à l'étude des ségrégations

### 2.4.1. Test de corrosion libre dans l'acide picrique

Cette technique a été proposée par Ogura et coll., (1981) pour l'étude de la ségrégation intergranulaire du phosphore dans les aciers ferritiques au Ni-Cr faiblement alliés. La méthode est fondée sur le principe de formation de cellules électrochimiques entre les grains et les zones intergranulaires, dont les compositions sont modifiées par les ségrégations. La vitesse de dissolution des joints est proportionnelle à la différence des potentiels d'équilibre entre les régions en question. En admettant que le potentiel augmente proportionnellement avec la teneur en espèce ségrégeante, les auteurs ont proposé l'expression suivante pour l'évolution de la profondeur de l'attaque intergranulaire en fonction du temps :

$$H(t) = \frac{a k c_j}{(h_c + h_a + R)} \int_0^t \frac{dt}{L(t)} \quad (I.10)$$

H - hauteur du sillon d'attaque ;

L - largeur du sillon d'attaque ;

t - temps ;

$h_a, h_c$  - polarisations : anodique et cathodique ;

R - résistance totale du système ;

$c_j$  - concentration de l'espèce ségrégeante au joint de grains ;

a, k - constantes liées aux conditions expérimentales et au matériau.

Il en résulte que la hauteur du sillon est une fonction linéaire de la teneur en espèce ségrégeante au joint. Lorsque la ségrégation étudiée est une ségrégation d'équilibre, on peut appliquer la relation de McLean pour calculer l'énergie de ségrégation (Ogura et coll., 1980):

$$H(t) = C \exp(E_s/RT)$$

Dans le cas des aciers au Ni-Cr contenant 0,3% C et 0,06% P, Ogura et coll. (1981) ont trouvé une bonne corrélation entre la profondeur des sillons d'attaque intergranulaire et la concentration en phosphore aux joints, mesurée par spectrométrie Auger (Fig. I.10). Il faut insister cependant sur le caractère sélectif de cette méthode. En effet, dans les aciers du même type, le carbone ségrégeant aux joints ne provoque aucune attaque intergranulaire dans l'acide picrique (Ogura et coll., 1981). De plus, les conditions électrochimiques d'attaque peuvent varier avec le temps, comme cela a été démontré par Désestret et coll., (1982) lors de tests de corrosion libre d'aciers inoxydables dans l'acide nitrique.

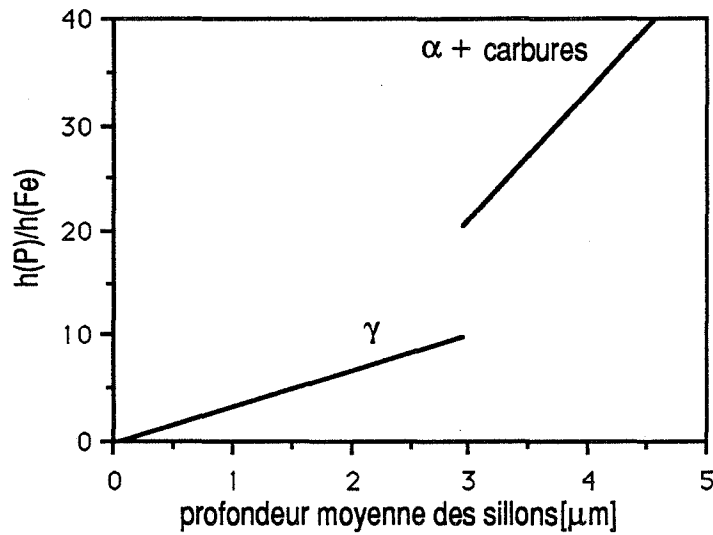


Fig. I.10. Relation entre la hauteur du pic Auger du phosphore et la profondeur moyenne des sillons d'attaque (d'après Ogura et coll., 1981)

#### 2.4.2. Test à potentiel contrôlé dans l'acide sulfurique

La méthode dont nous présentons ici le principe a été proposée par Beaunier (1979). Elle est fondée sur le modèle de dissolution intergranulaire dans les conditions transpassives que nous avons discuté au paragraphe I.1.4. Pour un métal sans ségrégations intergranulaires, la formule (I.3) se réduit à :

$$\sin(\alpha/2) = \frac{i_s}{i_j} \quad (\text{I.3a})$$

Les épaisseurs de métal dissoutes sont alors égales à (Fig.I.8) :

$$d = \frac{M_s}{Z_s F \rho_s} i_s t$$

et  $h = \frac{M_s}{Z_s F \rho_s} i_j t$  ,

si le métal ne présente pas de ségrégations intergranulaires.

La profondeur du sillon observée après le passage d'une quantité d'électricité  $Q_s = i_s t$  s'exprime par :

$$H = h - d = \left( \frac{1}{\sin \alpha/2} - 1 \right) d \quad (\text{I.11})$$

Beaunier et coll. (1982, 1984) suggèrent que si la hauteur du sillon observé est égale à celle prévue par la formule (I.11), le métal ne présente pas de ségrégations intergranulaires. Dans le cas contraire, le terme lié à la composition chimique dans l'expression de "h" doit être remplacé par le terme correspondant à la composition réelle de la zone intergranulaire. Il serait donc possible de calculer ce terme selon la formule suivante :

$$\frac{M_i}{Z_j F \rho_j} = \left( \frac{H}{i_{st}} + \frac{M_s}{Z_s F \rho_s} \right) \sin \alpha/2 \quad (I.12)$$

Si l'espèce ségrégeante aux joints est connue, la composition de la zone intergranulaire peut être calculée (Beaunier et coll., 1982).

Cette technique a été appliquée pour une étude quantitative des ségrégations intergranulaires du soufre et du silicium dans le nickel (Beaunier et coll., 1982, 1984). Pour le soufre, Beaunier a trouvé un excellent accord entre les concentrations calculées à l'aide de l'équation (I.12) et celles mesurées directement par spectrométrie Auger (Fig. I.11). Dans le cas du silicium, les résultats ont été interprétés en termes de coségrégation de cet élément avec le soufre. Signalons néanmoins que l'équation (I.12) a été dérivée par Beaunier en utilisant la formule (I.3a). Or, cette dernière formule n'est valable que si la composition du joint est identique à celle de la matrice. Pour cette raison, l'utilisation du modèle pour une analyse quantitative de la ségrégation ne semble pas justifiée.

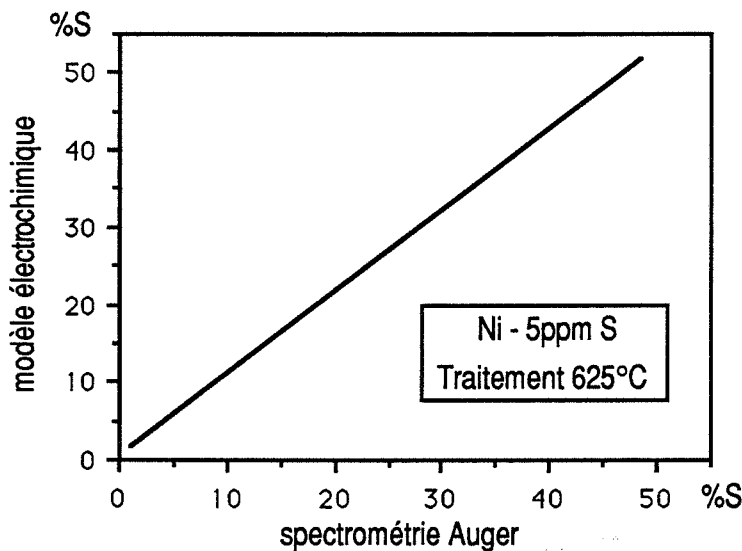


Fig. I.11. Comparaison de la concentration intergranulaire du soufre dans le nickel, évaluée par le modèle électrochimique et par spectrométrie Auger (d'après Beaunier et coll., 1984)

## 2.5. Influence de la structure des joints de grains sur la ségrégation et la corrosion intergranulaires

### 2.5.1. Variation des propriétés physiques des métaux en fonction de la structure des joints

L'existence des relations entre les propriétés des joints de grains (diffusion, corrosion, propriétés mécaniques) et l'énergie de ceux-ci a été signalée depuis longtemps (Legett et Paxton, 1962), en particulier pour les joints de faible désorientation. L'utilisation de bicristaux orientés et la simulation des structures intergranulaires par le calcul, ont permis d'aborder ce problème de façon systématique.

Ainsi Hasson et Goux (1971) ont calculé et mesuré les énergies de joints de grains dans des bicristaux d'aluminium en fonction de l'angle de désorientation autour des axes  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  (Fig.I.12). Le calcul de l'énergie des joints de grains dans l'aluminium avait été également effectué par Baroux et Biscondi (1970) avec un autre type de potentiel interatomique (Fig.I.13), donnant un résultat sensiblement différent de celui du travail de Hasson. L'énergie intergranulaire dans les bicristaux de flexion et de torsion autour de l'axe  $\langle 100 \rangle$  dans le cuivre a été calculé par Sutton et Vitek (1983). Le résultat, présenté dans la figure I.14 est proche, en ce qui concerne la variation de l'énergie avec l'angle de désorientation, de celui de Hasson et Goux (1971) pour l'aluminium. La conclusion essentielle des recherches citées ci-dessus est la variation non-monotone de l'énergie des joints en fonction de l'angle de désorientation, en particulier pour les joints de grains de flexion autour de l'axe  $\langle 110 \rangle$ .

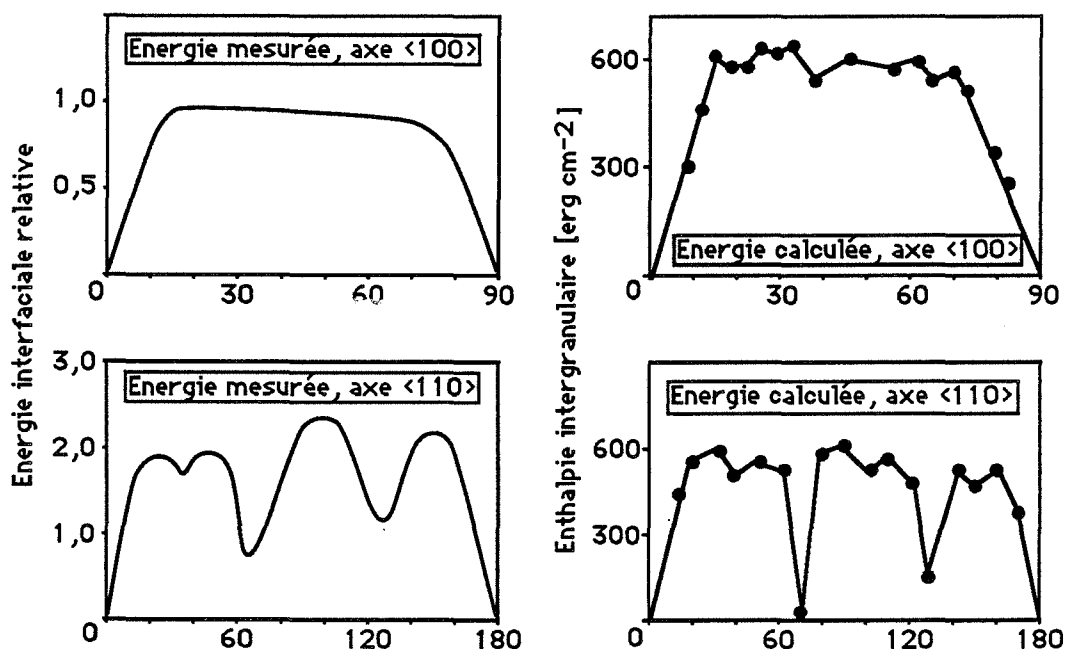


Fig. I.12. Variation de l'énergie des joints de grains de flexion dans l'aluminium, en fonction de l'angle de désorientation (d'après Hasson et Goux, 1971)

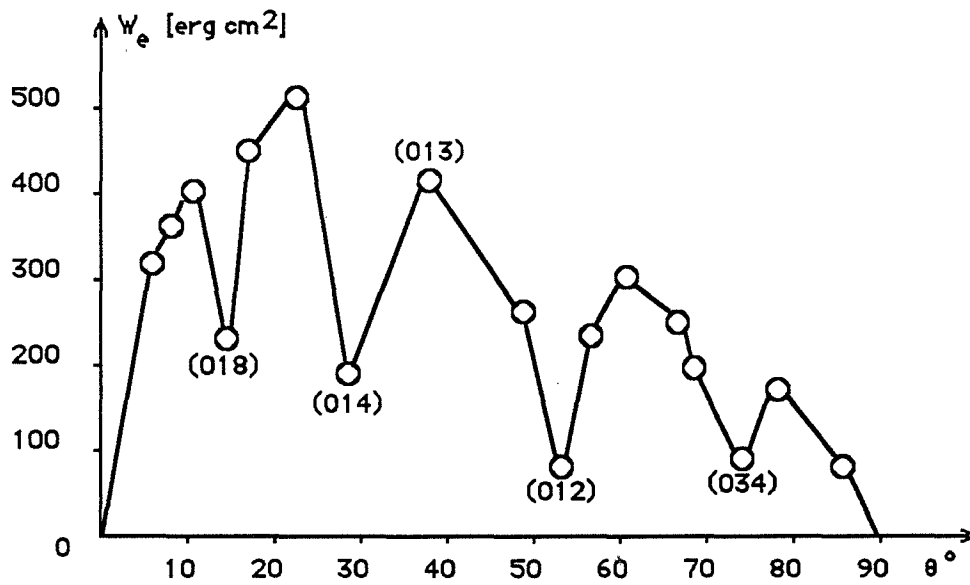


Fig. I.13. Energie de joints de grains de flexion symétriques d'axe  $\langle 100 \rangle$  dans l'aluminium, calculée en tenant compte de la nature discontinue des deux cristaux (Baroux et Biscondi, 1970)

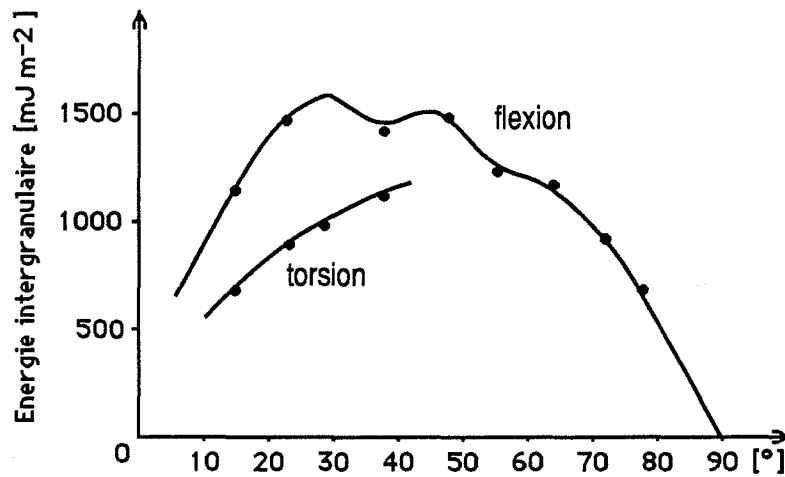


Fig. I.14. Energie calculée de joints de grains de flexion et de torsion symétriques d'axe  $\langle 100 \rangle$  dans le cuivre (d'après Sutton et Vitek, 1983)

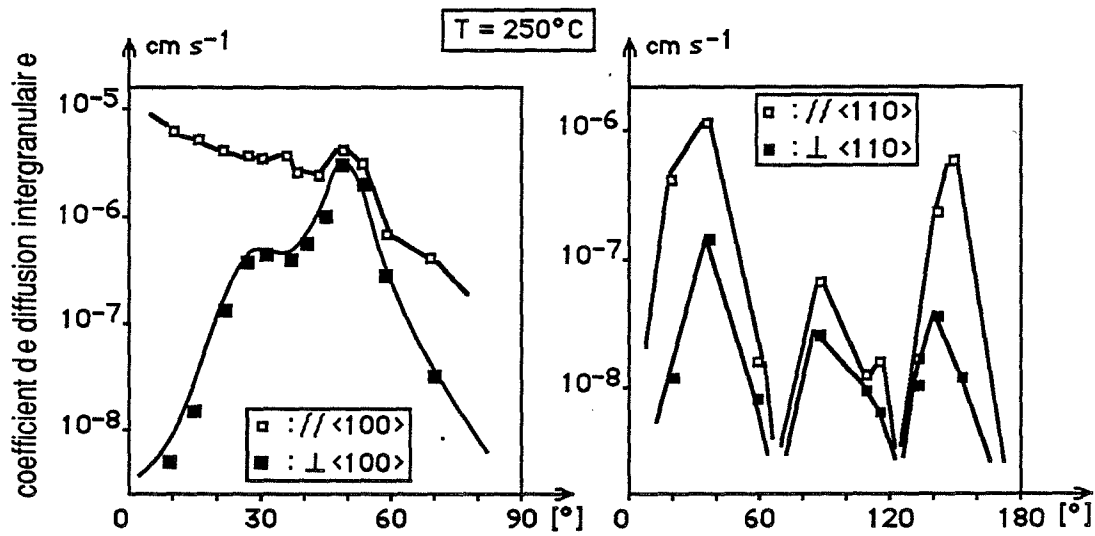


Fig. I.15. Variation du coefficient de la diffusion intergranulaire du zinc dans les joints symétriques de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  de l'aluminium à  $250^\circ\text{C}$  - influence de l'angle de désorientation et de la direction de la diffusion (d'après Biscondi, 1984)

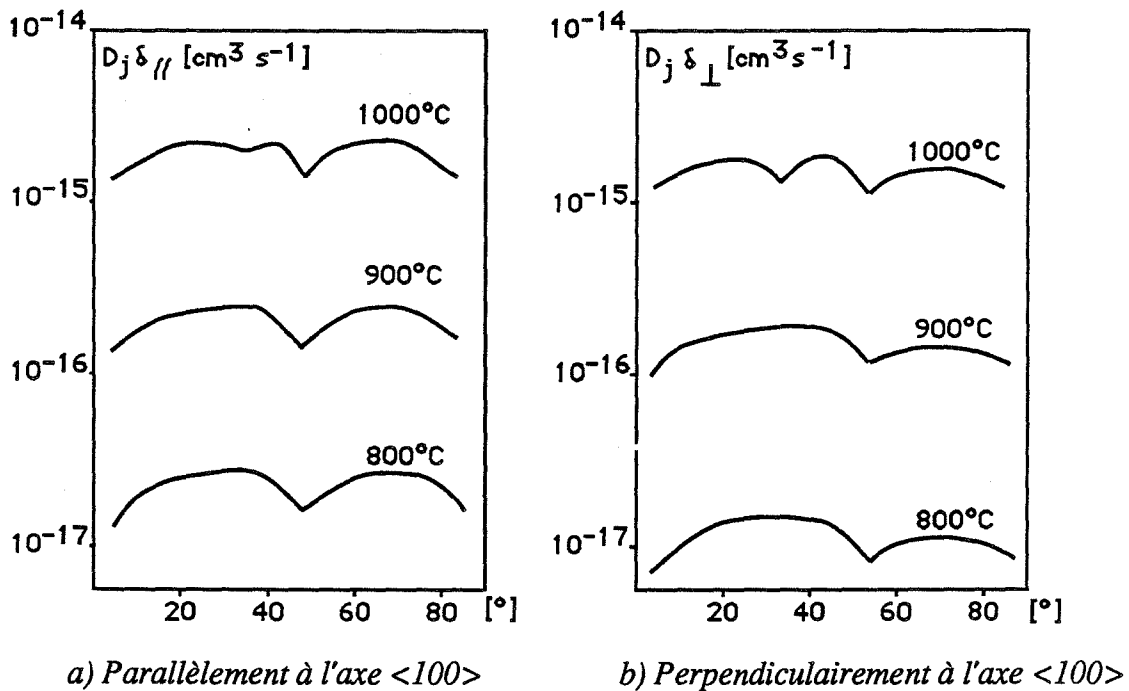


Fig. I.16. Autodiffusion intergranulaire du fer dans les bicristaux de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  de l'acier inoxydable Fe-16Cr-14Ni - influence de la désorientation et de la température (d'après Assasa et coll., 1975)

Plusieurs études des différentes propriétés physiques des joints de grains ont cependant montré l'insuffisance du critère énergétique. Ce résultat est très net dans le cas de la diffusion dans les joints de flexion. Les coefficients de diffusion dépendent non seulement de l'angle de désorientation, mais aussi de la direction suivant laquelle le phénomène est étudié. Cette anisotropie est particulièrement évidente, dans le cas de la diffusion intergranulaire du zinc dans l'aluminium étudiée par Herbeuval et coll. (1973) et Biscondi (1984). La figure I.15 montre les résultats obtenus pour les bicristaux de flexion  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . Il est évident que la notion d'énergie globale du joint ne permet pas de rendre compte du comportement expérimental, par contre (Biscondi, 1984) le concept de localisation de l'énergie a permis d'interpréter les résultats de façon qualitative.

Assasa et coll. (1975) ont étudié l'autodiffusion intergranulaire du fer dans des bicristaux de flexion autour de l'axe  $\langle 100 \rangle$  de l'acier inoxydable Fe-16Cr-14Ni. Les résultats, résumés dans la figure I.16, montrent que le désaccord avec les mesures d'énergie intergranulaire (Fig.I.12) est moins prononcé que dans le cas discuté précédemment. L'anisotropie de la diffusion intergranulaire est néanmoins évidente.

Le concept d'énergie du joint est également insuffisant pour expliquer la variation de certaines propriétés mécaniques en fonction de l'angle de désorientation. Biscondi (1982) a montré que les joints de grains de faible désorientation autour de l'axe  $\langle 100 \rangle$  et certains joints de haute coïncidence résistaient plus que les autres au glissement intergranulaire.

Signalons, pour terminer, que la précipitation intergranulaire de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  dans les bicristaux de flexion autour des axes  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  d'un alliage aluminium-cuivre a été étudiée par Le Coze et coll. (1973). La densité de précipités aux joints varie fortement en fonction de l'angle de désorientation (Fig.I.17). Le nombre de précipités par unité de longueur du joint croît lorsque  $\theta$  tend vers  $0^\circ$  ou  $90^\circ$ . Le joint de macles  $\langle 100 \rangle 53^\circ$  présente également un comportement particulier : la densité des précipités y est nettement plus forte que dans les joints de désorientation voisine. L'interprétation des résultats est effectuée en termes de nombre de sites atomiques d'énergie maximale, donc de sites actifs (Le Coze et coll., 1973).

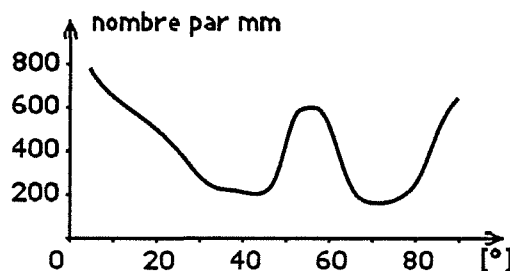


Fig. I.17. Densité linéaire de précipités, en fonction de l'angle de désorientation de bicristaux Al-4Cu de flexion symétriques d'axe  $\langle 100 \rangle$  (Le Coze et coll., 1973)



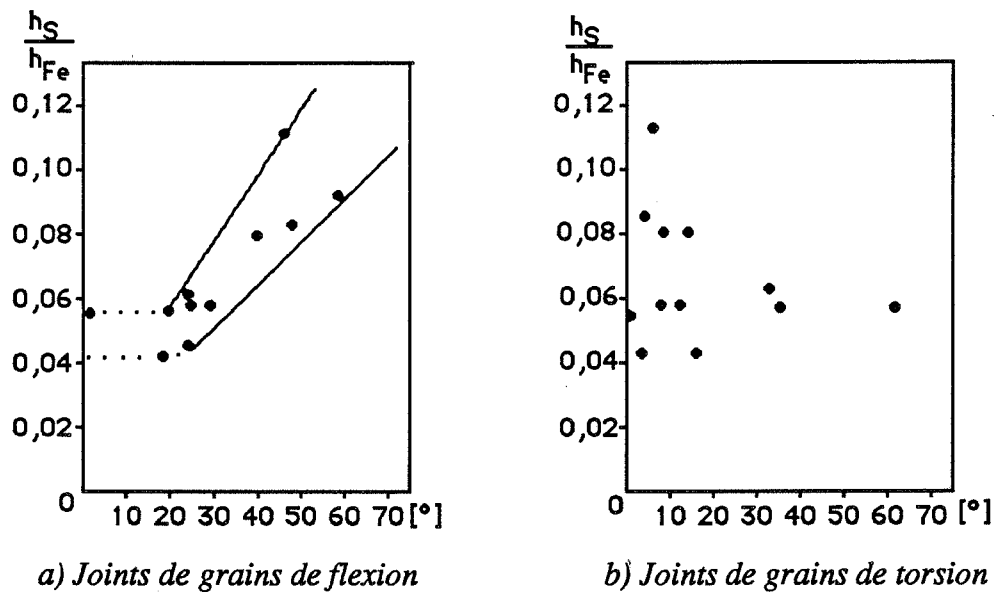


Fig. I.18. Variation du pic Auger du silicium en fonction de l'angle de désorientation dans un alliage Fe-Si (d'après Watanabe et coll., 1978)

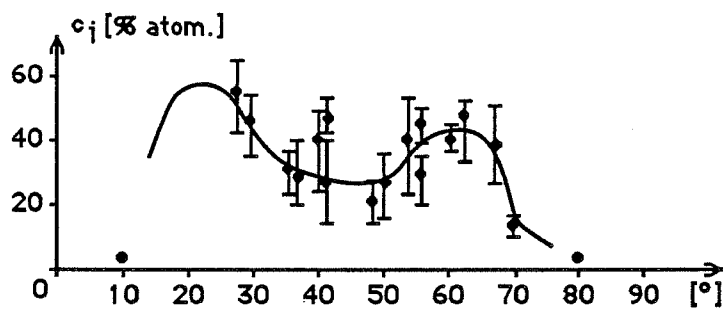


Fig. I.19. Concentration intergranulaire du bismuth en fonction de l'angle de désorientation des joints de flexion symétriques autour de  $\langle 100 \rangle$  dans le cuivre, après un traitement de 24h à 500°C (Fraczkiewicz et Biscondi, 1985)

Dans les paragraphes suivants nous présenterons de façon plus détaillée, les données bibliographiques concernant la relation entre la ségrégation, la corrosion intergranulaires et la structure des joints.

### 2.5.2. Relation entre la ségrégation intergranulaire et la structure du joint

La variation du niveau de la ségrégation d'un joint à l'autre dans le même matériau est appelé par certains auteurs (Hondros, 1975; Fraczekiewicz, 1986) "anisotropie de la ségrégation intergranulaire". Dans la suite de notre exposé nous éviterons ce terme ambigu en le réservant exclusivement aux cas d'une anisotropie proprement dite, comme celle de la diffusion intergranulaire, discutée au paragraphe précédent.

La plupart des travaux concernant ce problème ont été effectués sur des matériaux polycristallins avec comme objectif, d'étudier la relation éventuelle entre le niveau de ségrégation et l'énergie des joints. Ainsi Bolling et Winegard (1957), Gleiter (1970) et Grovenor et coll. (1984) ont constaté, dans plusieurs systèmes binaires, une plus forte ségrégation aux joints quelconques qu'aux joints de macles.

Watanabe et coll. (1978) ont étudié la ségrégation intergranulaire du silicium dans un alliage Fe-Si. La figure I.18 montre une faible corrélation entre le niveau de ségrégation intergranulaire et l'angle de désorientation des joints de flexion, quel que soit l'axe de flexion. De plus, aucune corrélation n'a été trouvée pour les joints de torsion.

Briant (1983) a constaté que la ségrégation du phosphore et de l'antimoine aux joints de grains de l'acier Fe-3,5Ni-2Cr varie de 30% environ d'un joint à l'autre. Ogura et coll. (1978) ont étudié la ségrégation du phosphore dans l'acier Fe-3,5Ni-1,7Cr : une relation entre l'énergie des joints et le niveau de la ségrégation a pu être établie, les joints de forte énergie adsorbant en général plus de phosphore que ceux de faible énergie.

Les résultats présentés ici ne peuvent pas être généralisés, de fortes différences entre les comportements de différents espèces ségrégeantes dans un même alliage ayant été mises en évidence. Ainsi, dans un acier faiblement allié, l'antimoine et le nickel sont trouvés dans certains joints seulement. Par contre, la ségrégation du phosphore dans le même acier est sensiblement identique sur tous les joints (Joshi, 1975).

La ségrégation d'équilibre du bismuth dans les bicristaux de flexion de cuivre en fonction de l'angle de désorientation autour des axes  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  a été étudiée par Fraczekiewicz et Biscondi (1985) par spectrométrie Auger. La ségrégation est très faible (non-mesurable) dans le joint de macle  $\langle 110 \rangle 70^\circ 30'$ , conformément aux résultats des mesures de l'énergie intergranulaire. Les données plus complètes relatives aux joints de flexion d'axe  $\langle 100 \rangle$  (Fig.I.19.) ne permettent cependant pas de tirer des conclusions définitives sur la relation entre la ségrégation et l'énergie intergranulaires, en raison d'une très forte dispersion des résultats.

Très récemment, Bouchet et Priester (1986, 1987), en étudiant la ségrégation d'équilibre du soufre dans le nickel, ont proposé une interprétation selon laquelle le plan du joint de grains, caractérisé par sa distance interplanaire  $d/a$ , est le paramètre fondamental déterminant le niveau de ségrégation. La ségrégation est la plus forte dans les joints au paramètre  $d/a$  le plus petit, donc sur les joints "généraux". Le paramètre de coïncidence  $\Sigma$  est généralement insuffisant pour décrire le comportement des joints vis-à-vis de la ségrégation. Le type de corrélation cité ci-dessus a été confirmé par Ogura et coll. (1987), pour la ségrégation du phosphore dans l'acier Fe-3,5Ni-1,7Cr. Dans les joints "généraux" (paramètre de coïncidence  $\Sigma$  supérieur à 19), le niveau de ségrégation du phosphore est d'autant plus faible que le plan de joint est plus dense.

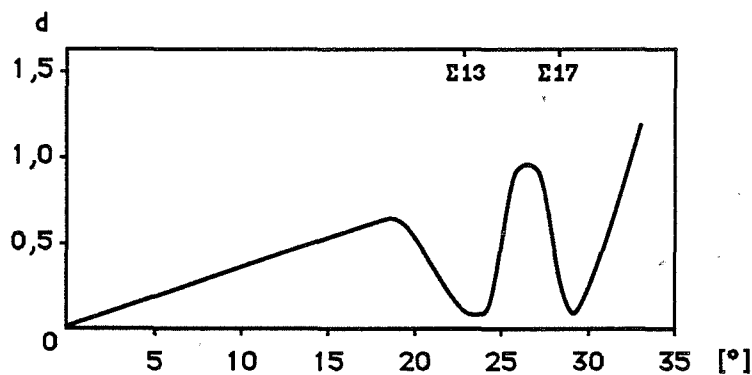


Fig. I.20. Variation de la profondeur de l'attaque intergranulaire dans des bicristaux de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  dans le niobium (d'après Qian et Chou, 1984)

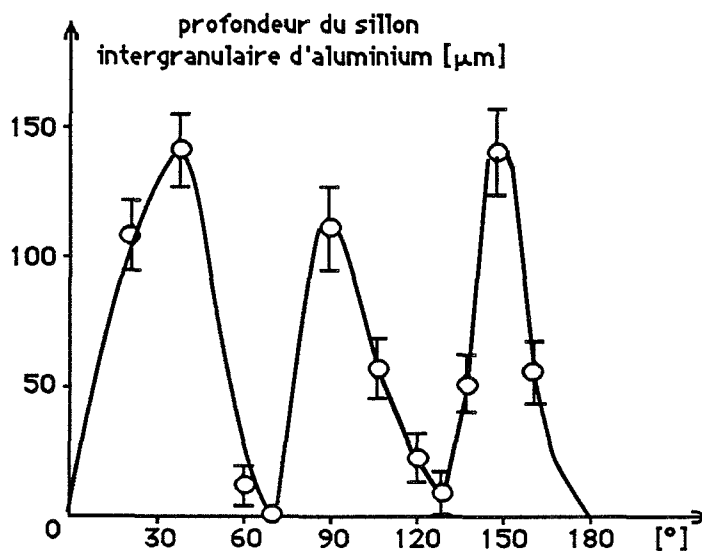


Fig. I.21. Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de  $\langle 110 \rangle$  dans l'aluminium (Boos et Goux, 1970)

### 2.5.3. Relation entre la corrosion intergranulaire et la structure du joint

L'effet de la structure du joint sur l'importance de la corrosion intergranulaire a été étudié dans plusieurs alliages. Dans la plupart des cas, les auteurs ont tenté d'interpréter leurs résultats en faisant appel aux calculs et mesures d'énergie des joints de grains. Dans d'autres cas, les modèles géométriques de la structure intergranulaire sont utilisés afin d'expliquer la variation de l'importance de la corrosion avec l'angle de désorientation.

La relation entre l'attaque intergranulaire et l'énergie du joint est particulièrement nette aux faibles valeurs de la désorientation ( $\theta < 20^\circ$ ). Dans ce domaine, l'attaque augmente quand la désorientation augmente, parallèlement à la croissance de l'énergie du joint. Cette régularité a été observée dans des bicristaux d'aciers inoxydables austénitiques (Legett et Paxton, 1962; Beaunier, 1979), d'aluminium (Boos et Goux, 1970; Froment et Vignaud, 1971, 1972) et de niobium (Qian et Chou, 1984). Certains auteurs postulent l'existence d'une étroite relation entre l'énergie et l'attaque intergranulaires, aussi pour les joints fortement désorientés (Qian et Chou, 1984).

Erb et coll. (1982) ont utilisé une technique de décollement de sphères frittées sur une plaque de cuivre lors d'un essai de corrosion libre dans un milieu acide. Ils constatent que les joints de faible énergie ne sont pas attaqués. Une faible déviation, de l'ordre de  $1^\circ$ , d'une position de haute coïncidence provoque, selon les auteurs, une forte augmentation de la corrosion.

Qian et Chou (1984) ont tiré une conclusion équivalente de leur étude sur la corrosion intergranulaire de bicristaux de flexion d'axe  $\langle 100 \rangle$  du niobium. L'importance de la corrosion augmente avec l'angle de désorientation jusqu'à  $20^\circ$  environ; des minima très nets sont observés pour les joints de haute coïncidence  $\Sigma 13$  et  $\Sigma 17$  (Fig.I.20).

Une relation entre l'intensité de l'attaque intergranulaire et l'angle de désorientation, identique à celle de l'énergie intergranulaire a été également constatée par Boos et Goux (1970) dans les bicristaux de flexion d'axe  $\langle 110 \rangle$  d'aluminium attaqués perpendiculairement à l'axe de flexion dans l'eau pressurisée (Fig.I.21). Dans les polycristaux d'acier inoxydable contenant jusqu'à 5% Si, Désestret et coll. (1969) ont trouvé que la corrosion intergranulaire, dans le domaine des potentiels transpassifs, était d'autant plus importante que l'énergie des joints était plus élevée. Ce résultat a été confirmé par Beaunier et Froment (1974) sur les alliages nickel-silicium. Cependant, il est très difficile, pour ces matériaux, de séparer les facteurs liés directement à l'énergie intergranulaire de ceux liés aux modifications de composition des joints de grains par les ségrégations (Froment, 1975).

Dans la plupart des cas, il n'est pas possible de relier étroitement corrosion et énergie intergranulaires. En particulier, le concept d'énergie ne suffit pas à expliquer une forte anisotropie de la corrosion intergranulaire.

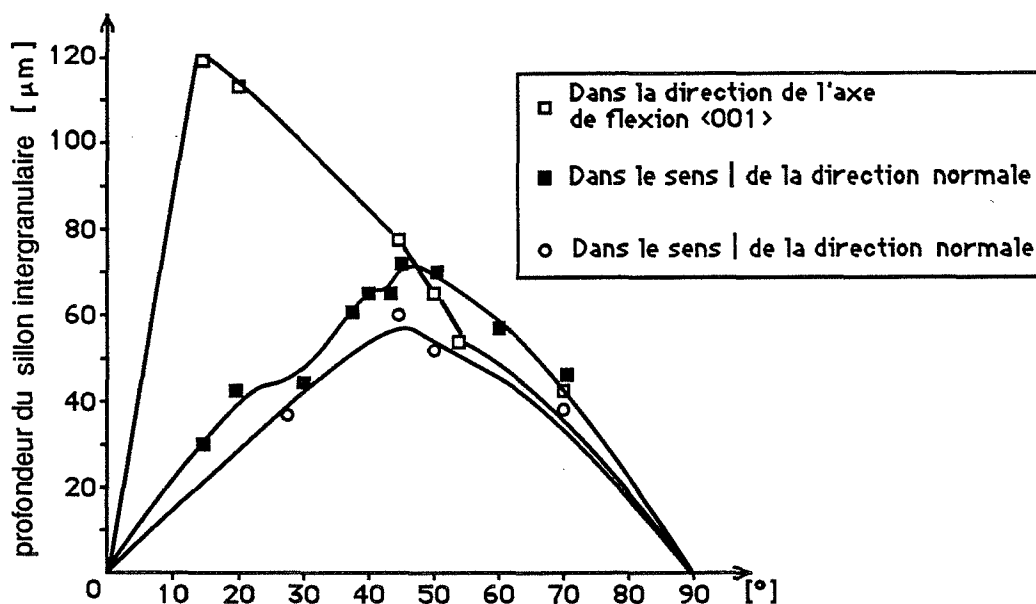


Fig. I.22. Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de  $\langle 100 \rangle$  dans l'aluminium (Boos et Goux, 1970)

La figure I.22 présente les résultats de Boos et Goux (1970) sur la corrosion de bicristaux de flexion d'axe  $\langle 100 \rangle$  d'aluminium dans l'eau chaude sous pression. Aucune des courbes ne se comporte de façon comparable à celle de l'énergie intergranulaire. Les joints de macles (012) et (013) ne s'attaquent pas de façon différente des autres joints. L'anisotropie de corrosion est très nette dans le domaine des angles de désorientation compris entre 0 et  $45^\circ$ . Le comportement des bicristaux d'aluminium dans l'eau chaude a été expliqué par Boos (1971) par une modification du "défaut de densité" de structure intergranulaire en fonction de l'orientation du joint. Le défaut de densité, défini comme le nombre d'atomes par unité de longueur du joint, qu'il faut supprimer pour introduire le joint dans un échantillon monocristallin, serait à l'origine de l'accumulation de l'hydrogène dans le joint et du dommage qui en résulte.

Des bicristaux de flexion d'aluminium ont été également testés en la corrosion libre dans l'acide chlorhydrique par Froment et Vignaud (1971, 1972). Les courbes de l'intensité d'attaque en fonction de la désorientation ne présentent aucun parallélisme avec celles de l'énergie intergranulaire (Fig. I.23 et I.24). Notons également une très forte anisotropie de la corrosion.

Beaunier et Froment (1974) ont étudié le comportement de bicristaux de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  de l'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni dans l'acide sulfurique, à un potentiel fixe dans le domaine transpassif. Les résultats sont résumés dans les figures I.25 et I.26. Comme dans le cas de l'aluminium, la corrosion est fortement anisotrope. Le désaccord avec la courbe calculée ou mesurée de l'énergie intergranulaire est particulièrement net dans les bicristaux d'axe

de flexion  $\langle 100 \rangle$ . La macle  $\langle 100 \rangle 53^\circ$  se caractérise par une attaque très faible, alors que la macle  $\langle 100 \rangle 37^\circ 30'$  présente un maximum de corrosion. Il n'est possible d'expliquer ce comportement ni par la variation de l'énergie intergranulaire, ni par celle du défaut de densité de la structure du joint.

Beaunier (1979) a proposé un modèle géométrique permettant d'interpréter les résultats d'attaques effectuées dans la direction de l'axe de flexion  $\langle 100 \rangle$ . Ces joints étant composés d'unités structurales  $\langle 120 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ , la perturbation créée par le raccordement des unités différentes est considérée comme le facteur majeur de la susceptibilité d'un joint à la corrosion. Cependant, l'utilité de ce modèle reste très limitée, car il ne permet pas d'interpréter le comportement des bicristaux d'axe  $\langle 110 \rangle$ , ni même celui de bicristaux d'axe  $\langle 100 \rangle$ , attaqués selon la direction perpendiculaire à l'axe de flexion.

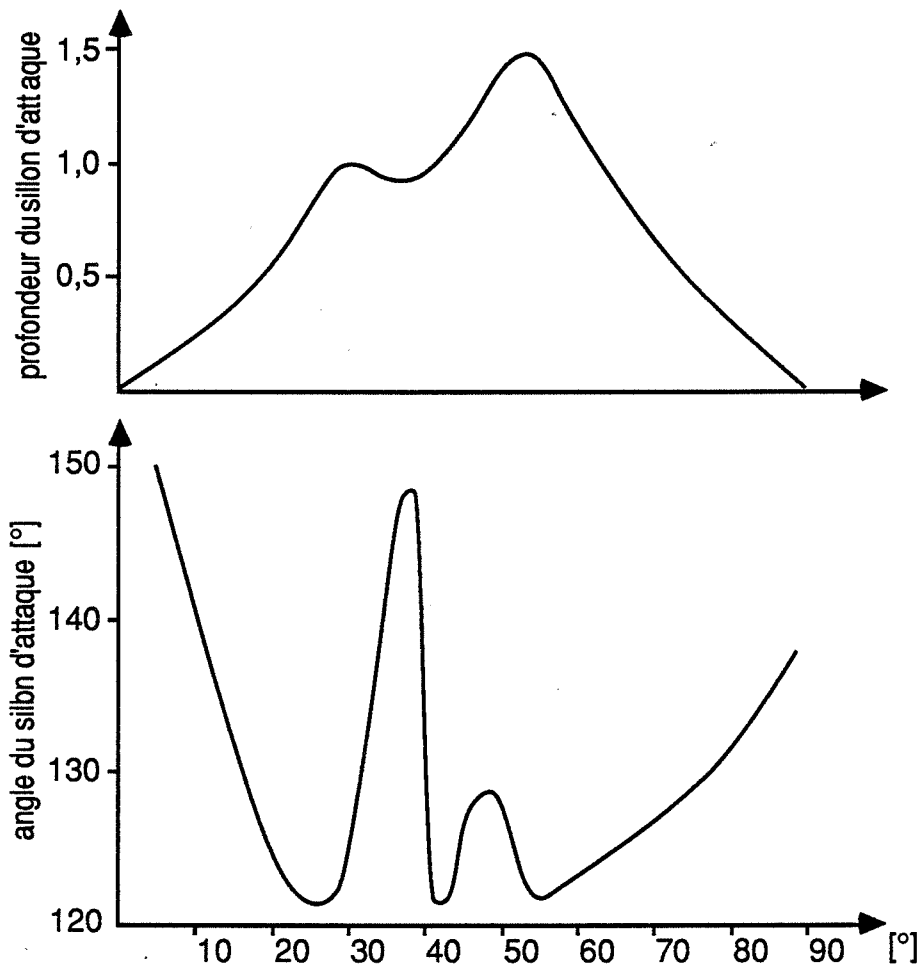


Fig. I.23. Influence de la désorientation sur l'angle d'ouverture et la profondeur des sillons apparus après attaque des joints de flexion symétriques autour de  $\langle 100 \rangle$  de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique (d'après Froment et Vignaud, 1971)

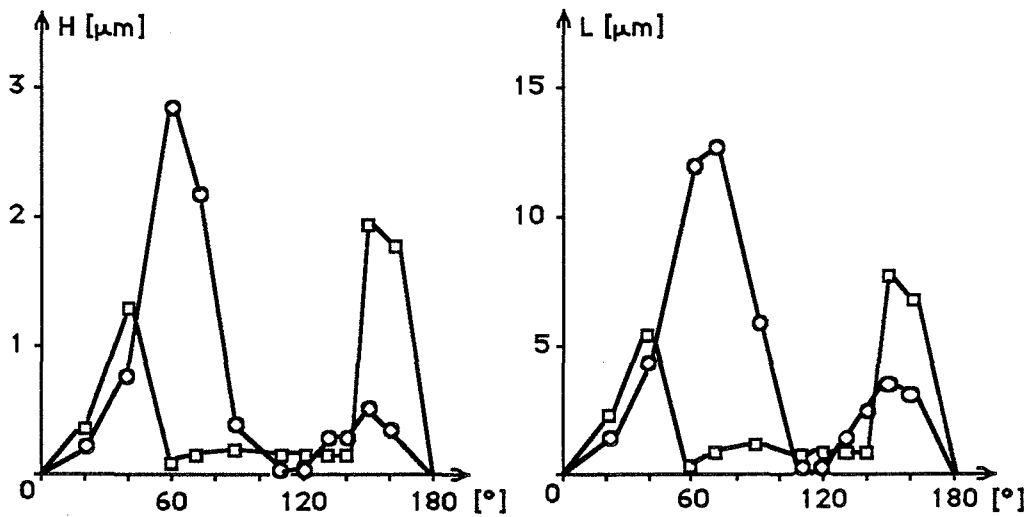


Fig. I.24. Influence de la désorientation sur la hauteur et la largeur des sillons après attaque des joints de flexion symétriques autour de  $\langle 110 \rangle$  de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique (d'après Froment et Vignaud, 1971)

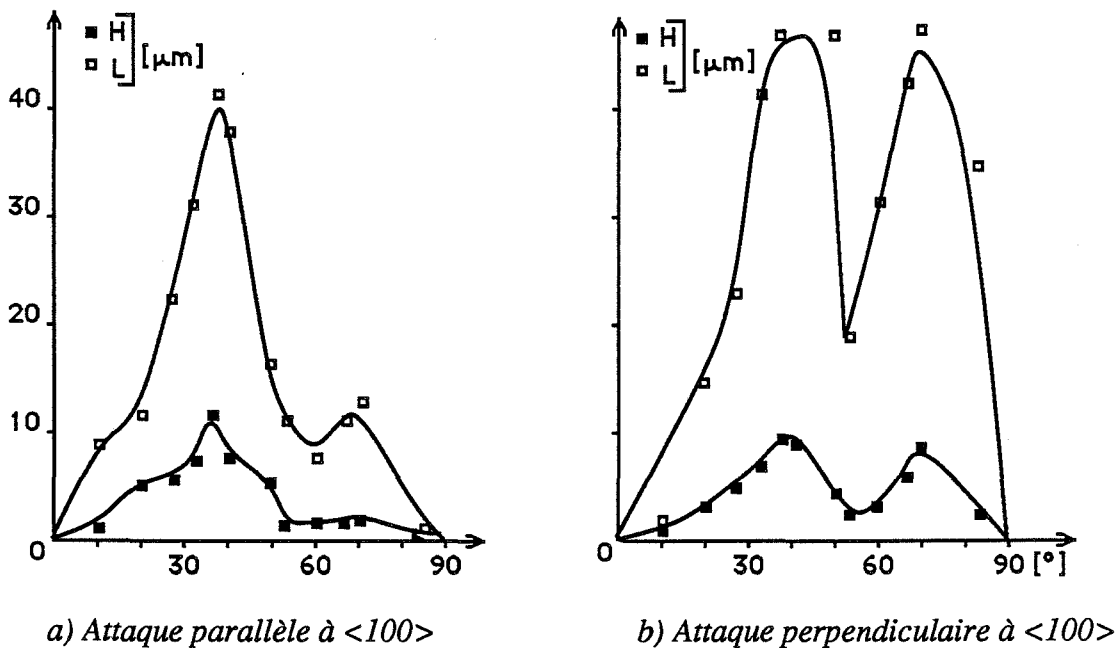


Fig. I.25. Influence de la désorientation sur la hauteur et la largeur des sillons après attaque potentiostatique des joints de flexion symétriques autour de  $\langle 100 \rangle$  de l'acier inoxydable dans l'acide sulfurique (Beaunier et Froment, 1974)

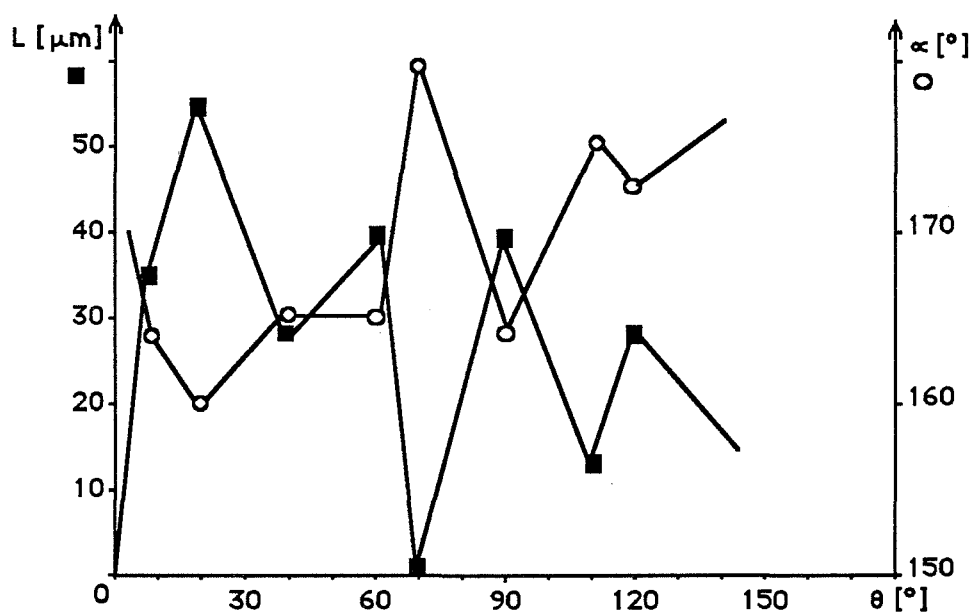


Fig. I.26. Influence de la désorientation sur les paramètres des sillons après attaque des joints de flexion symétriques autour de  $\langle 110 \rangle$  de l'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni dans l'acide sulfurique - attaque parallèle à  $\langle 110 \rangle$  (Beaunier et Froment, 1974)

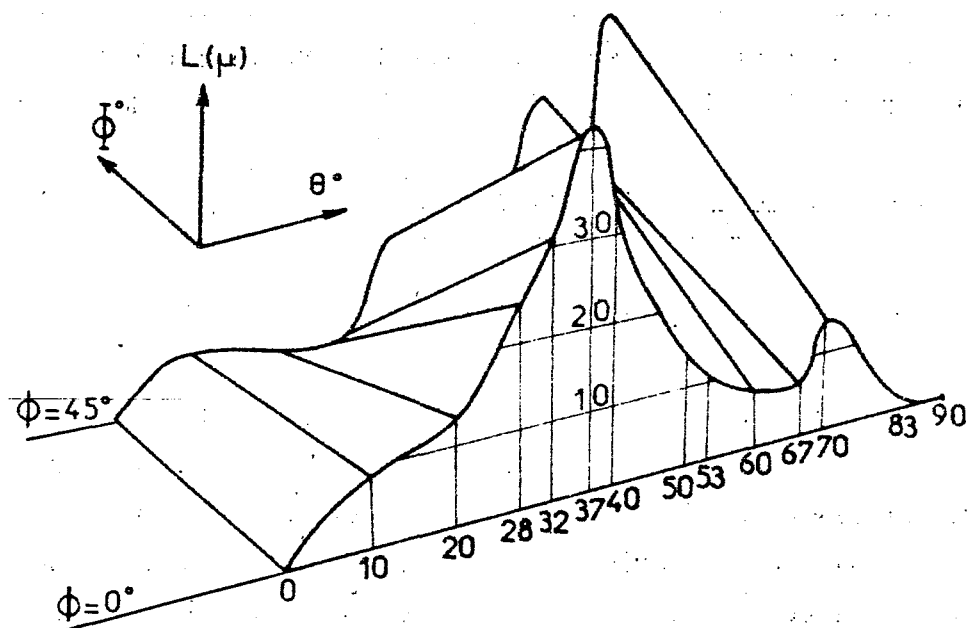


Fig. I.27. Relation entre l'asymétrie des joints et la largeur des sillons dans les bicristaux de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  de l'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni (Beaunier, 1979)

Une forte influence de la structure du joint sur l'importance de la corrosion intergranulaire a été également mise en évidence dans le cas des joints asymétriques de flexion. La figure I.27 montre les résultats obtenus par Beaunier (1979) pour les bicristaux de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  d'acier Fe-17Cr-14Ni, dans lesquels le paramètre d'asymétrie  $\phi$  varie de 0 à 45  $^\circ$ . Pour un angle de



désorientation  $\theta$  donné, la corrosion varie quasi linéairement entre 0 et 45° d'asymétrie. La pente de ces droites dépend de la désorientation. Assasa et coll.(1975) ont expliqué ce comportement des joints asymétriques en les considérant comme composés de marches parallèles soit au joint symétrique  $\theta$ , soit au joint complémentaire  $\theta' = \pi/2 - \theta$ .

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la relation entre la corrosion intergranulaire et la structure du joint dépend de la composition d'alliage, de la structure cristallographique et qu'elle peut varier en fonction des conditions expérimentales, comme dans l'aluminium. De plus, seule l'étude de Beaunier (1979) sur les bicristaux d'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni, concerne le phénomène de la corrosion intergranulaire dans des conditions transpassives.

Dans le paragraphe suivant, nous discuterons l'influence de la composition et de la teneur en impuretés de plusieurs alliages Fe-Cr-Ni de structure cubique à faces centrées sur l'importance des phénomènes de ségrégation et de corrosion intergranulaires.

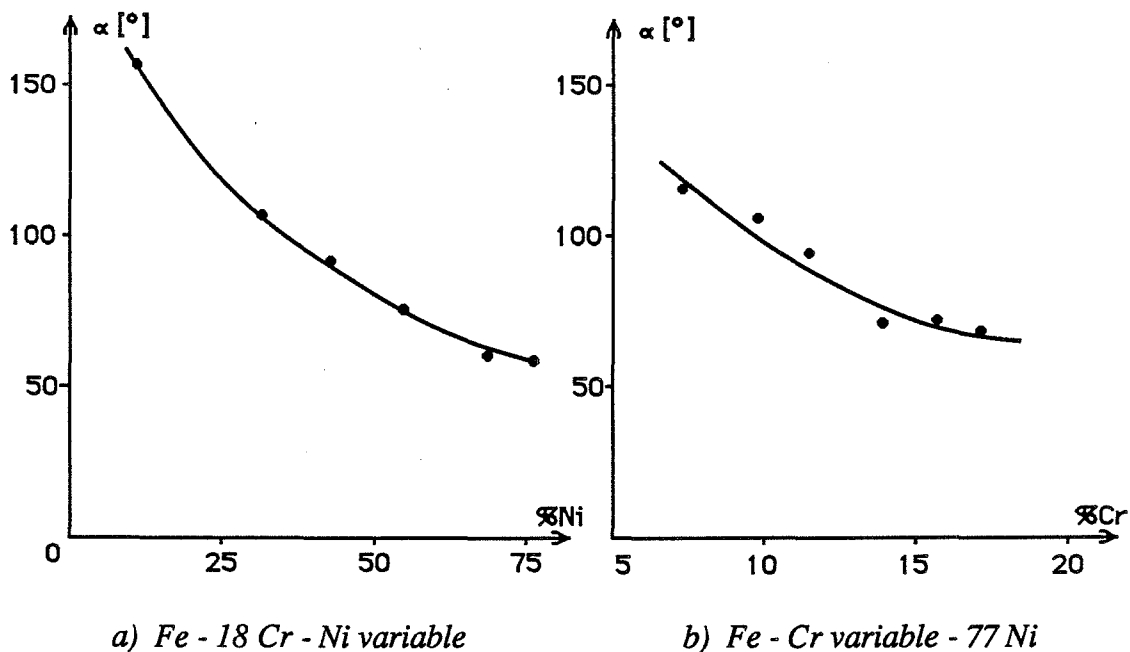


Fig. I.28. Evolution de l'angle d'ouverture du sillon d'attaque intergranulaire (d'après Beaunier, 1976 et 1979)

### 3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA SEGREGATION ET LA CORROSION INTERGRANULAIRES: ALLIAGES Fe-Cr-Ni DE STRUCTURE CFC

#### 3.1. Alliages de très haute pureté

Les aciers inoxydables austénitiques très purs sont généralement considérés comme insensibles vis-à-vis de l'attaque intergranulaire dans les conditions transpassives. Armijo (1968) n'a constaté aucune dissolution préférentielle des joints de grains de l'acier ultra-pur Fe-14Cr-14Ni lors du maintien dans une solution d'acide nitrique contenant des ions du chrome hexavalent. Ce résultat a été confirmé par Perrin et Aust (1981) pour un acier de composition presque identique (Tableau I.1) attaqué dans la solution 1N d'acide sulfurique à un potentiel imposé dans le domaine transpassif. Au contraire, Beaunier (1979) a observé une légère corrosion intergranulaire, caractérisée par un angle moyen du sillon d'attaque de l'ordre de  $160^\circ$ , dans l'acier Fe-18Cr-12Ni contenant 0,1% Si, après un maintien dans l'acide sulfurique dans des conditions transpassives

La corrosion intergranulaire de plusieurs alliages Fe-Cr-Ni a été étudiée par Beaunier (1979). Afin de comparer les différents alliages, l'auteur choisit dans chacun des cas un potentiel dans le domaine transpassif, auquel correspond une densité de courant de dissolution générale égale à  $10 \text{ mA/cm}^2$ , à température ambiante. Dans ces conditions, l'angle moyen du sillon d'attaque diminue fortement quand les teneurs en chrome et en nickel augmentent (Fig.I.28 et Tableau I.1). Ainsi, l'attaque intergranulaire d'un alliage Ni-18Cr-8Fe est nettement plus forte que celle d'aciers inoxydables de même degré de pureté (Beaunier et coll.,1976). La figure I.28 montre également le rôle essentiel de la pureté sur la corrosion intergranulaire dans les conditions transpassives.

Beaunier et coll. (1984) signalent la formation d'un sillon d'attaque intergranulaire dans le nickel ultra-pur contenant  $2 \mu\text{g/g}$  de soufre environ. L'angle du sillon est très ouvert ( $165^\circ$ ), mais sa légère évolution en fonction du temps de maintien à  $625^\circ\text{C}$ , suggère que même dans ce cas une ségrégation intergranulaire ne peut pas être exclue.

#### 3.2. Le carbone

La précipitation intergranulaire des carbures de chrome modifie considérablement le comportement des aciers inoxydables dans le domaine transpassif. Dans ces conditions, les phases riches en chrome subissent une dissolution préférentielle (Désestret et coll.,1977), conformément aux données présentées au paragraphe I.1.2.

Tableau I.1.

Alliage*	Teneurs en impuretés [ $\mu\text{g/g}$ ]					Conditions d'attaque transpassive	Corrosion intergranulaire	Référence
	Si	C	S	P	N <sub>2</sub>			
Fe-14Cr-14Ni	10	20	30	10	10	HNO <sub>3</sub> 5N + Cr VI	pas d'attaque intergranulaire	Armijo (1968)
Fe-15Cr-13Ni	10	40	80	15	10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N à E = 1375 mV/ECS	pas d'attaque intergranulaire	Perrin,Aust (1981)
Fe-18Cr-11Ni	10 <sup>3</sup>	50	50	60	N.D.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N à i <sub>s</sub> = 10 mA/cm <sup>2</sup> (25°C)	$\alpha = 160^\circ$	Beaunier (1974)
Fe-18Cr-(11-75)Ni	10 <sup>3</sup>	50	50	60	N.D.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N à i <sub>s</sub> = 10 mA/cm <sup>2</sup> (25°C)	$\alpha = (160^\circ - 55^\circ)$	Beaunier (1974)
Fe-75Ni-(7-18)Cr	10 <sup>3</sup>	50	50	60	N.D.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N à i <sub>s</sub> = 10 mA/cm <sup>2</sup> (25°C)	$\alpha = (120^\circ - 70^\circ)$	Beaunier (1974)
Ni-18Cr-8Fe	3	30	1	1	N.D.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N à i <sub>s</sub> = 10 mA/cm <sup>2</sup> (25°C)	$\alpha = 110^\circ$	Beaunier (1976)
Ni	160	10	<2	<2	N.D.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N à i <sub>s</sub> = 10 mA/cm <sup>2</sup> (25°C)	$\alpha = 165^\circ$	Beaunier (1984)

\* tous les alliages sont étudiés à l'état hypereutecté

L'analyse des relations entre les processus de ségrégation et de corrosion intergranulaires, montre la nécessité de travailler sur des joints de grains homogènes. Il est donc important de déterminer la teneur limite en carbone pour la précipitation intergranulaire des carbures.

Désestret et coll.(1977) considèrent que cette teneur limite dans les aciers inoxydables austénitiques hypereutectés se situe aux environs de 200  $\mu\text{g/g}$ . Horn et Kügler (1977) constatent une précipitation de  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  dans les aciers Fe-18Cr-15Ni au silicium contenant 200  $\mu\text{g/g}$  de carbone lors de maintiens isothermes entre 600 et 800°C (Fig.I.29), ce qui conduit à une rapide croissance de la vitesse de dissolution dans l'acide nitrique concentré à ébullition, illustrée par la courbe 1 de la figure I.30 (Hochörtler et Horn, 1984). La vitesse de dissolution, dans les conditions du test Huey, ne devient pratiquement indépendante du temps de maintien à 650°C que lorsque la teneur en carbone est inférieure à 80  $\mu\text{g/g}$ .

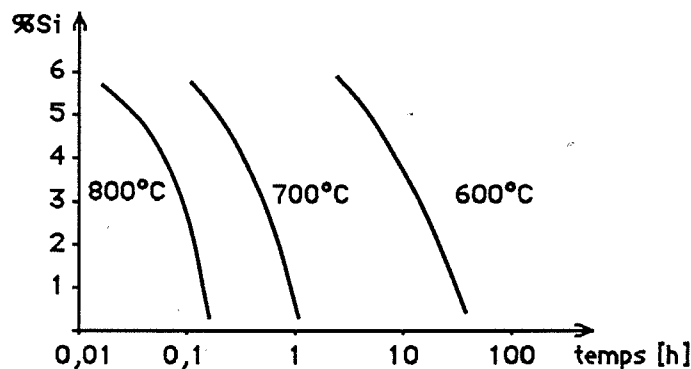


Fig. I.29. Précipitation des carbures dans les aciers du type Fe-18Cr-15Ni au silicium (Horn et Kügler, 1977)

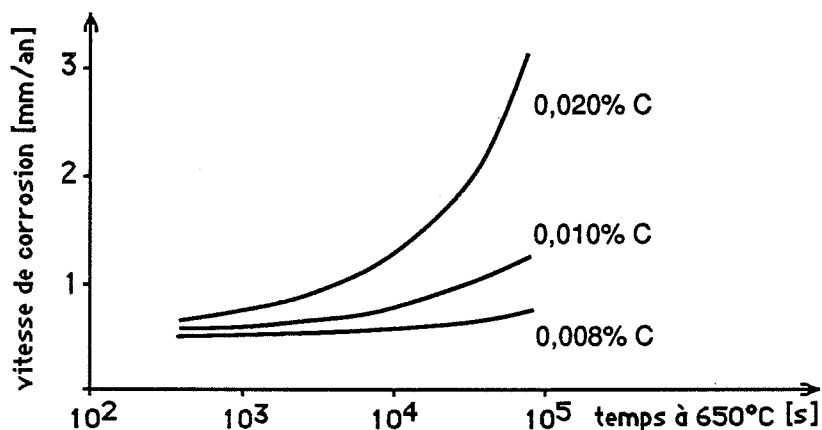


Fig. I.30. Influence de la teneur en carbone sur la résistance à la corrosion de l'acier Fe-18Cr-15Ni, lors du test Huey (Hochörtler et Horn, 1984)

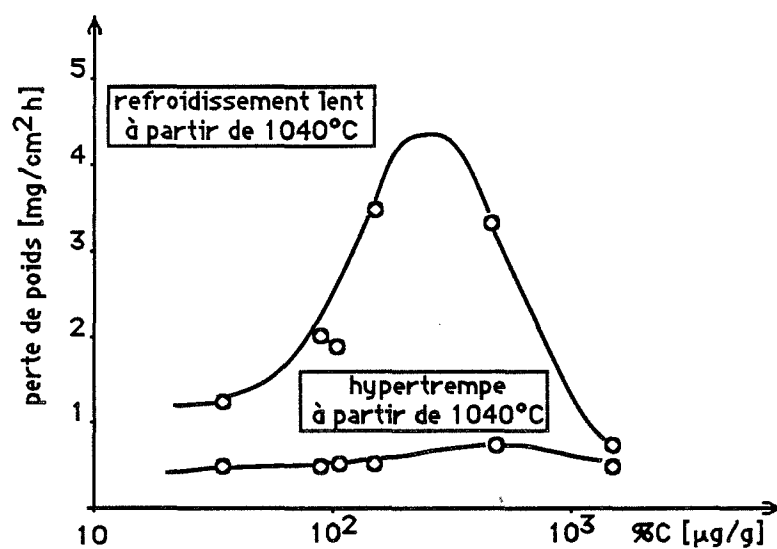


Fig. I.31. Influence de la teneur en carbone sur la résistance à la corrosion dans une solution  $\text{HNO}_3/\text{Cr}^{6+}$  d'aciers Fe-14Cr-14Ni de très haute pureté, hypertrempés ou sensibilisés (d'après Armijo, 1968)

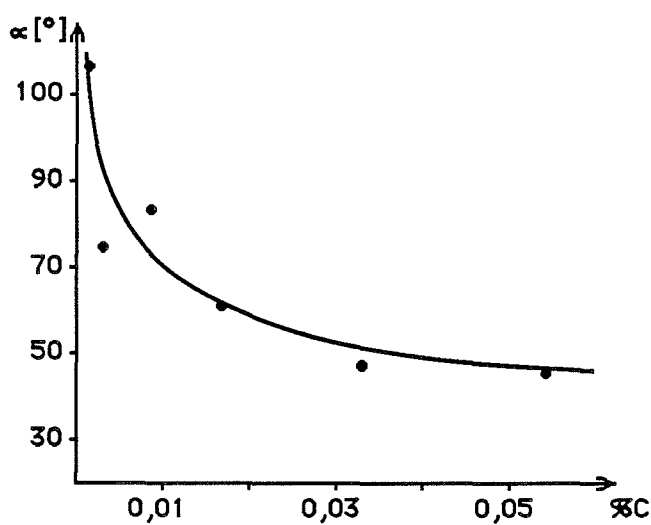


Fig. I.32. Evolution de l'angle d'ouverture du sillon d'attaque intergranulaire en fonction de la teneur en carbone des alliages à 75% Ni et 16% Cr (d'après Beaunier et coll., 1976)

Armijo (1968) constate également une forte augmentation de la vitesse de dissolution, accompagnée d'une attaque intergranulaire, des aciers Fe-14Cr-14Ni de très haute pureté à teneur en carbone contrôlée (Fig.I.31). Dans les aciers sensibilisés, l'influence du carbone se manifeste déjà pour une teneur de l'ordre de 30 µg/g. Cependant, l'auteur ne précise pas si le carbone est présent aux joints de grains sous la forme de précipités ou d'atomes ségrégués. La ségrégation intergranulaire du carbone dans les aciers inoxydables n'a jamais été étudiée bien qu'il semble évident qu'elle doive précéder la précipitation. Ce phénomène a été constaté par Suzuki et coll.(1983), dans un alliage Fe-P. Le carbone, ségrégeant aux joints de grains, abaisse le niveau de ségrégation du phosphore (chapitre I.3.4).

Signalons aussi que le silicium, présent dans l'acier, augmente considérablement l'activité du carbone, donc la tendance à la précipitation de carbures (Désestret et coll.,1977, Horn et Kügler,1977). La figure I.29 illustre cette influence du silicium dans l'acier inoxydable Fe-18Cr-15Ni.

Beaunier et coll.(1976) ont étudié l'influence du carbone sur la corrosion intergranulaire d'alliages 600 hypereux. Le carbone, dans le domaine de concentrations entre 30 et 500 µg/g, augmente considérablement la susceptibilité de l'alliage hypereux vis-à-vis de la corrosion intergranulaire transpassive pour une solution 2N d'acide sulfurique (Fig.I.32). Ce résultat, interprété par une ségrégation intergranulaire du carbone, montre que le rôle de cet élément est beaucoup plus importante que dans les aciers inoxydables.

### 3.3. Le silicium

La corrosion intergranulaire transpassive d'aciers inoxydables austénitiques dans les solutions d'acide nitrique, a été, pour la première fois mise en évidence par Streicher (1959). Le comportement de l'acier est fortement influencé par sa teneur en silicium. Sur les aciers hypereux, à faibles teneurs en silicium (< 1,5%), apparaît une forte attaque intergranulaire, malgré l'absence de phases précipitées aux joints de grains. Si la proportion du silicium dépasse 2%, l'attaque intergranulaire disparaît et la dissolution devient générale.

La corrosion intergranulaire des aciers au silicium n'a lieu que lorsque le potentiel électrochimique se situe dans le domaine transpassif. Coriou et coll.(1964) ont comparé les aciers Fe-16Cr-14Ni-(0,4)Si, dans les solutions d'acide nitrique contenant des ions de chrome tri- ou hexavalent. Dans le premier cas ( $\text{Cr}^{3+}$ ), le potentiel de corrosion libre se situe à la fin du domaine passif et la vitesse de dissolution croît légèrement avec la teneur en silicium, sans apparition d'une attaque préférentielle aux joints de grains. Dans la solution  $\text{HNO}_3$  5N/ $\text{Cr}^{6+}$ , une

forte corrosion intergranulaire est observée, particulièrement dans l'acier contenant 1% de silicium. Un maximum très net de la vitesse de dissolution est observé lorsque la teneur en silicium est proche de 1%. La même relation, entre la vitesse d'attaque et la teneur en silicium a été constatée par Désestret et Froment (1965) dans une solution d'acide nitrique concentrée à ébullition. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux obtenus par Armijo (1968) sur les aciers du type Fe-14Cr-14Ni ultra-purs, à teneurs en silicium contrôlées (Fig.I.33).

Bien que les essais de corrosion, dans les solutions nitriques, décrivent de façon satisfaisante le comportement des aciers dans les conditions réelles d'utilisation, ils ne sont pas très utiles pour l'étude des mécanismes du processus de corrosion intergranulaire, les paramètres électrochimiques de dissolution n'étant généralement pas connus. Désestret (communication personnelle) a en effet démontré que le silicium, lorsque sa teneur augmente de 1 à 4% en masse, abaisse de 100 mV environ le potentiel de corrosion libre de l'acier inoxydable dans l'acide nitrique concentré à ébullition (conditions du test Huey). En même temps, la vitesse de dissolution générale augmente. Cette influence du silicium n'a toujours pas été expliquée.

Pour cette raison, il est intéressant d'étudier le comportement des aciers contenant du silicium, dans des conditions de potentiel précisément définies. Dans le paragraphe I.1.2, nous avons cité les résultats de Désestret et coll.(1968) mettant en évidence l'augmentation de la vitesse de dissolution en fonction de la teneur en silicium. Des essais potentiostatiques de corrosion d'aciers Fe-14Cr-14Ni-(0,04Si) dans  $H_2SO_4$  2N, au potentiel de 700 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont conduit au même type de relation entre l'intensité d'attaque intergranulaire et la teneur en silicium, que dans les milieux nitriques (Désestret et Froment, 1965).

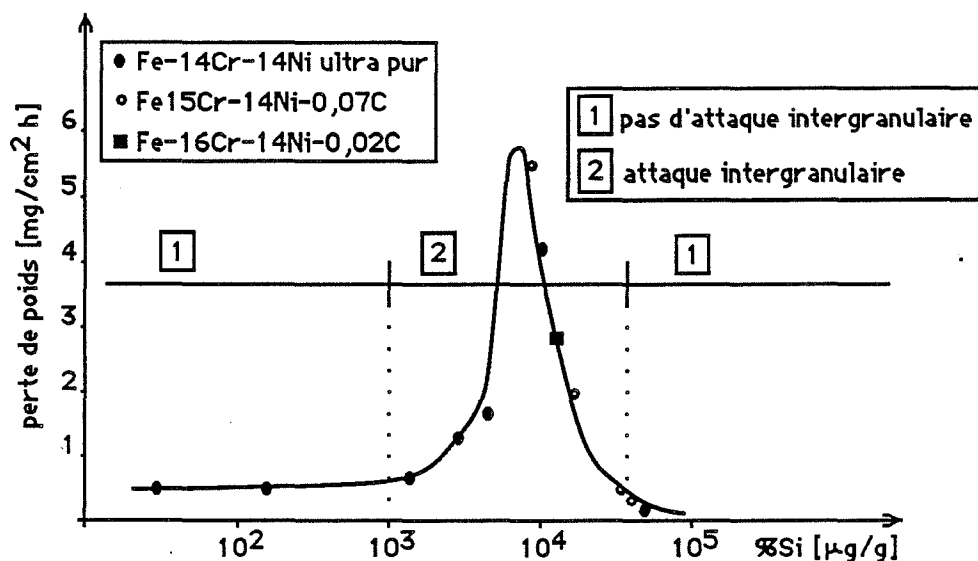


Fig. I.33. Influence de la teneur en silicium sur la résistance à la corrosion dans une solution  $HNO_3/Cr^{6+}$  des aciers Fe-14Cr-14Ni de très haute pureté (d'après Armijo, 1968)

La figure I.34a montre que l'angle d'ouverture du sillon d'attaque intergranulaire est le plus aigu pour la teneur en silicium égale à 1% en masse environ. En même temps, le silicium modifie considérablement l'angle du sillon d'attaque thermique (Fig.I.34b). Camus et coll. (1967) ont mis en évidence que cette courbe présente un maximum pour une teneur en silicium proche de 1,5%. Ces résultats sont généralement expliqués par des modifications de la structure intergranulaire provoquée par le silicium ségrégué aux joints. Cependant, comme le processus de ségrégation d'équilibre conduit à la baisse de l'énergie des joints, il est difficile d'interpréter l'augmentation de l'énergie lorsque la ségrégation augmente. Désestret et coll.(1969 a et b) ont utilisé les radiotraceurs pour étudier l'influence du silicium sur la diffusion intergranulaire dans les aciers inoxydables du type Fe-16Cr-14Ni. Le coefficient d'autodiffusion intergranulaire du  $^{59}\text{Fe}$  est le plus élevé lorsque la teneur en silicium se situe vers 1,5-2%, par contre, le coefficient d'autodiffusion en volume augmente avec la teneur en silicium (jusqu'à 4%).

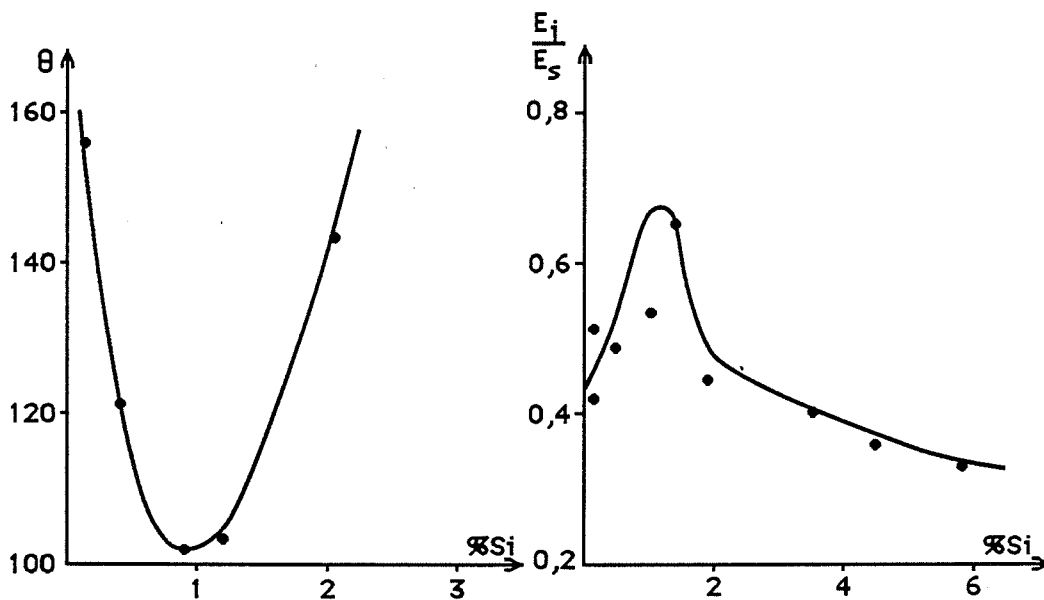


Fig. I.34. a) Attaque électrolytique de l'acier Fe-14Cr-14Ni dans l'acide sulfurique 2N à 1,1 V/ECS - évolution de l'angle du sillon intergranulaire en fonction de la teneur en silicium  
b) Attaque thermique: variation du rapport de l'énergie des joints à l'énergie superficielle en fonction de la teneur en silicium (d'après Camus et coll.,1967)



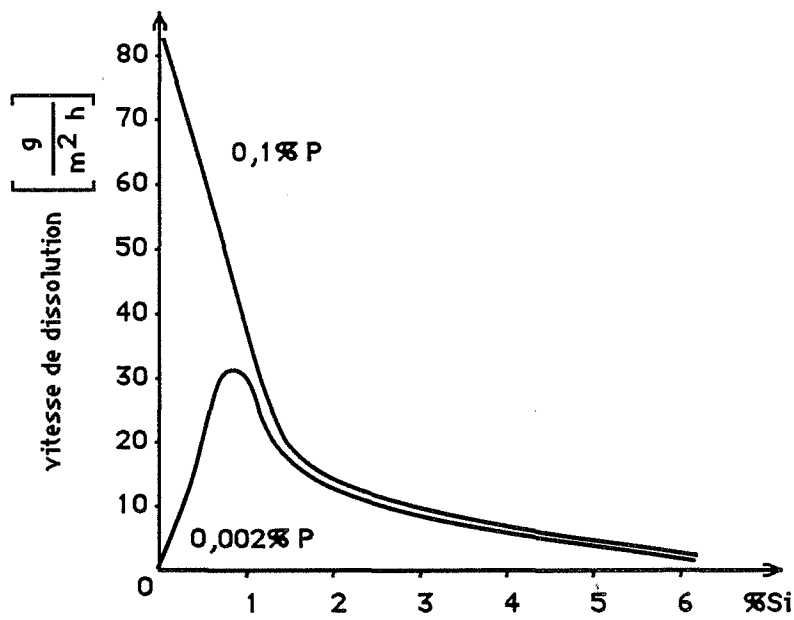


Fig. I.35. Influence de la teneur en silicium dans l'acier Fe-20Cr-20Ni contenant 0,002 et 0,1%P sur la vitesse de corrosion dans la solution 5N HNO<sub>3</sub> + 40g/l CrVI à ébullition (d'après Kolotyркиn et coll.,1984)

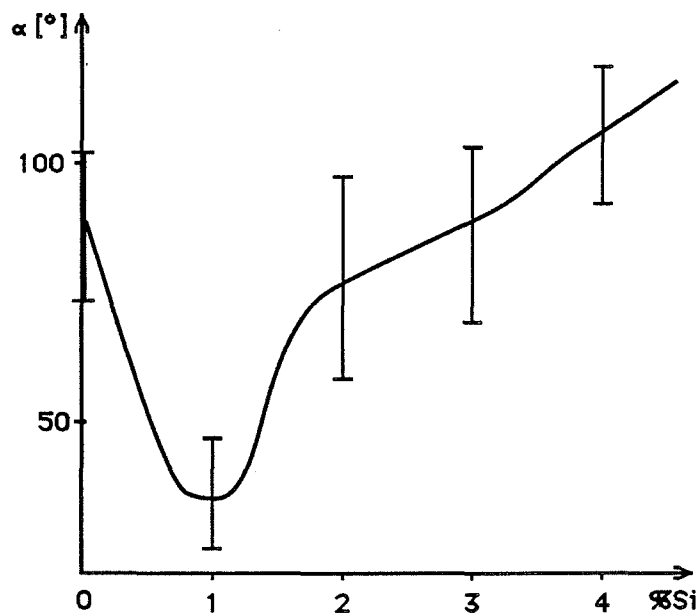


Fig. I.36. Influence de la teneur en silicium sur l'angle d'ouverture des sillons intergranulaires dans les conditions potentiostatiques,  $Q = 20 \text{ C/cm}^2$  (Beaunier et Froment, 1974)

La ségrégation du silicium est habituellement mise en cause pour interpréter le comportement des aciers inoxydables vis-à-vis de la corrosion intergranulaire, dans les milieux très oxydants. Plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer l'apparition d'un maximum de l'intensité de corrosion lorsque la teneur en silicium est proche de 1%. Désestret et coll.(1977) pensent que si l'on augmente la teneur en silicium jusqu'à 4% en masse, le gradient de concentration de cet élément entre la matrice et le joint devient négligeable. La dissolution est alors générale et accélérée par la forte teneur en silicium. Losovatskaya (1983) propose un modèle de ségrégation hors d'équilibre quand la teneur en silicium est inférieure à 1%, ce qui conduirait à une augmentation de la densité de défauts de structure au voisinage des joints de grains et, en conséquence, à une dissolution plus facile. L'auteur suggère aussi que la contribution de la ségrégation d'équilibre augmente avec la teneur en silicium au-dessus de 1%. La concentration du silicium aux joints de grains des aciers Fe-18Cr-15Ni, Fe-17Cr-10Ni et Fe-26Cr-21Ni, contenant entre 0,5 et 1% Si, non-sensibilisés, a été mesurée par spectrométrie d'électrons Auger (Fuzhou et coll.,1984). Les auteurs constatent que la teneur en silicium aux joints est deux à trois fois supérieure à celle de la matrice, ce qui correspond à un facteur d'enrichissement des joints très faible.

Il n'existe que très peu d'études sur l'influence mutuelle du silicium et d'autres éléments sur la corrosion intergranulaire transpassive d'aciers inoxydables. Nous citons ici le travail de Kolotyркиn et coll.(1984) consacré au rôle du silicium dans les aciers à teneur en phosphore variable. La figure I.35 montre que les vitesses de dissolution dans une solution  $\text{HNO}_3/\text{Cr}^{6+}$  des aciers contenant 20 et 1000  $\mu\text{g/g}$  P sont quasi identiques pour les teneurs en silicium supérieures à 1%. Lorsque la concentration en silicium est inférieure à 1%, la vitesse de dissolution dépend fortement de la teneur en phosphore. Le silicium joue un rôle favorable dans les aciers contenant un phosphore élevé (0,1%), en diminuant la vitesse de dissolution, même dans le domaine des teneurs inférieures à 1% Si.

Le silicium joue un rôle comparable dans la corrosion transpassive des aciers inoxydables et des alliages nickel-silicium. Beaunier et Froment (1974) ont montré que le maximum de l'attaque intergranulaire dans ces alliages se situe à une teneur en silicium proche de 1% en masse. Les angles des sillons d'attaque sont néanmoins nettement plus aigus que dans les aciers inoxydables. D'autres impuretés, en particulier le soufre, peuvent contribuer à la corrosion intergranulaire: la figure I.36 montre que la corrosion d'un nickel ultra-pur ( $\text{S} < 2 \mu\text{g/g}$ ) est plus faible que celle d'un alliage à 10  $\mu\text{g/g}$  S. Le silicium modifie l'énergie des joints de grains comme dans les aciers inoxydables. Assasa et Guiraldenq (1974) ont montré que le maximum de l'énergie coïncide approximativement avec celui de la corrosion intergranulaire, c'est-à-dire pour une teneur en silicium égale à 1% environ. L'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire présente un minimum pour 1% Si. Beaunier et coll.(1984) ont étudié la

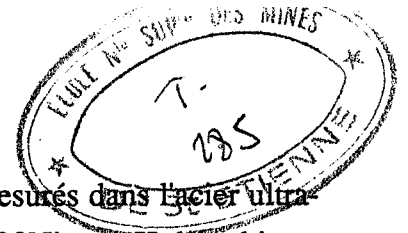
ségrégation intergranulaire du silicium dans les alliages Ni-Si par spectrométrie Auger. La concentration maximale en silicium aux joints de grains ne dépasse pas 5% pour une teneur globale de 0,64% Si. L'enrichissement des joints est donc du même ordre de grandeur que dans les aciers inoxydables. D'après cette étude, le processus de ségrégation du silicium serait irréversible: la ségrégation établie lors du traitement à la température de 550°C ne disparaît pas lorsque l'alliage est soumis ultérieurement à un recuit de 30 jours à 1200°C. Ce résultat est très surprenant.

Contrairement aux cas décrits ci-dessus, le silicium n'influence pas le comportement des alliages Ni-Fe-Cr à base de nickel (75%) vis-à-vis de la corrosion intergranulaire dans les conditions transpassives (Vermilyea et coll.,1975, Beaunier et coll.,1976). Or, Guttmann et coll.(1981) ont constaté que les concentrations intergranulaires du silicium dans l'alliage 600 sont comprises entre 1 et 4% atomiques, en fonction de la température et de la durée du traitement thermique. L'absence d'attaque intergranulaire, malgré une ségrégation dont le niveau est comparable à celui des aciers inoxydables et du nickel, a été expliquée par Beaunier et coll.(1976). L'augmentation de la teneur en silicium dans ces alliages ne modifie pas la courbe intensité-potentiel. Selon le modèle de corrosion intergranulaire proposé par Beaunier (1979), un enrichissement éventuel des joints de grains en silicium ne se traduit donc pas par une augmentation de la vitesse de dissolution des joints par rapport à la matrice.

### 3.4. Le phosphore

L'effet néfaste du phosphore sur la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques dans les conditions très oxydantes est connu depuis longtemps. Néanmoins, il existe relativement peu d'études concernant la ségrégation intergranulaire de cet élément, considérée généralement comme responsable de l'altération de la tenue du métal vis-à-vis de la corrosion.

Armijo (1968) a étudié l'influence du phosphore sur la corrosion intergranulaire des aciers du type Fe-14Cr-14Ni de très haute pureté dans l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3/\text{Cr}^{6+}$ ). La vitesse de dissolution, après le traitement thermique d'hypertrempe, augmente nettement lorsque la teneur en phosphore dépasse 100  $\mu\text{g/g}$ . Un comportement quasi identique a été constaté par Kolotyркиn et coll.(1984) avec un acier très pur Fe-20Cr-20Ni hypertrempé. L'accélération de la corrosion est observée à partir de 20  $\mu\text{g/g}$  P, avec une montée particulièrement rapide entre 300 et 1000  $\mu\text{g/g}$  P.



Les profils de microdureté autour des joints de grains ont été mesurés dans l'acier ultra-pur Fe-14Cr-14Ni par Aust et coll.(1968) et dans l'acier Fe-20Cr-20Ni par Kolotyrykin et coll.(1984), pour les teneurs en phosphore supérieures à 100  $\mu\text{g/g}$  Ce phénomène a été expliqué par la présence d'une ségrégation hors d'équilibre du phosphore. Cependant, il est utile de signaler que la différence de microduretés entre les zones intergranulaires et la matrice, égale à 15% environ, n'est influencée ni par la durée de maintien à haute température, ni par la teneur globale en phosphore, lorsque celle-ci dépasse 100  $\mu\text{g/g}$ .

Briant (1987) a utilisé la spectroscopie Auger pour étudier la ségrégation du phosphore dans les aciers inoxydables austénitiques du type 304L et 316L. La figure I.37 présente les résultats obtenus après un traitement de 100 heures à des températures comprises entre 550 et 700°C. Les résultats relatifs à l'acier 304L indiquent l'existence de ségrégations d'équilibre du phosphore. L'étude de la cinétique de ce processus à 650°C a permis de constater que l'état d'équilibre était atteint après 5 heures environ. Dans l'acier 316L, contenant 1,5% Mo et 0,14% N, la ségrégation intergranulaire du phosphore est nettement plus faible que dans le cas précédent (Fig.I.37). Une compétition entre les ségrégations du phosphore et de l'azote peut expliquer cette différence. Mulford et coll.(1983) ont en effet démontré que la ségrégation du phosphore dépend de celle de l'azote (Fig.I.38). L'influence mutuelle du phosphore et de l'azote a été étudiée de façon systématique par Erhart et Grabke (1981) dans les alliages Fe-P-N de structure cubique centrée. La figure I.39 montre qu'au fur et à mesure que la teneur en azote augmente, la concentration en phosphore aux joints de grains diminue. L'azote semble donc avoir tendance à repousser le phosphore des joints de grains, ce qui expliquerait la différence de comportement des aciers 304L et 316L vis-à-vis de la ségrégation intergranulaire du phosphore.

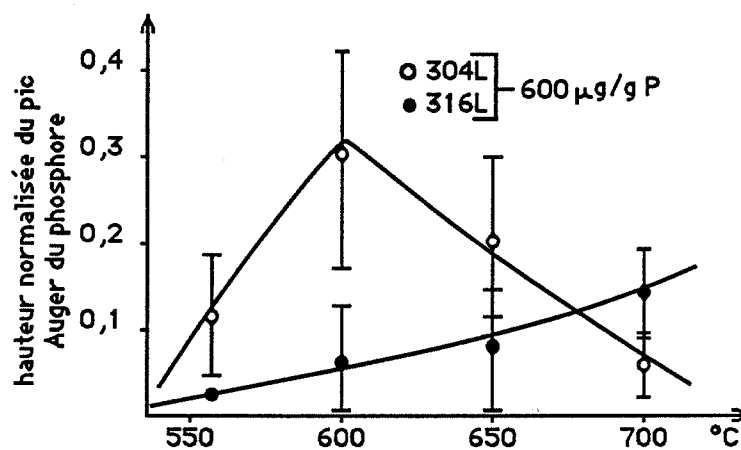


Fig. I.37. Ségrégation intergranulaire du phosphore dans les aciers 304L et 316L après des traitements de 100h à des températures entre 550 et 700°C (d'après Briant, 1987)

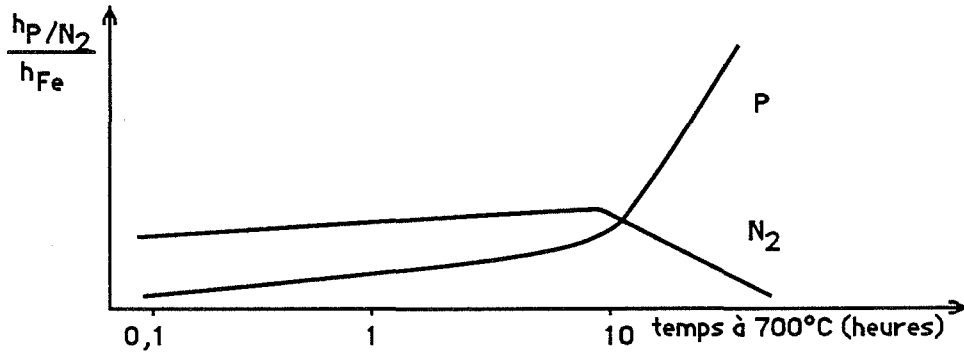


Fig. I.38. Ségrégation intergranulaire du phosphore et de l'azote à 700°C dans l'acier 316L (d'après Mulford et coll., 1983)

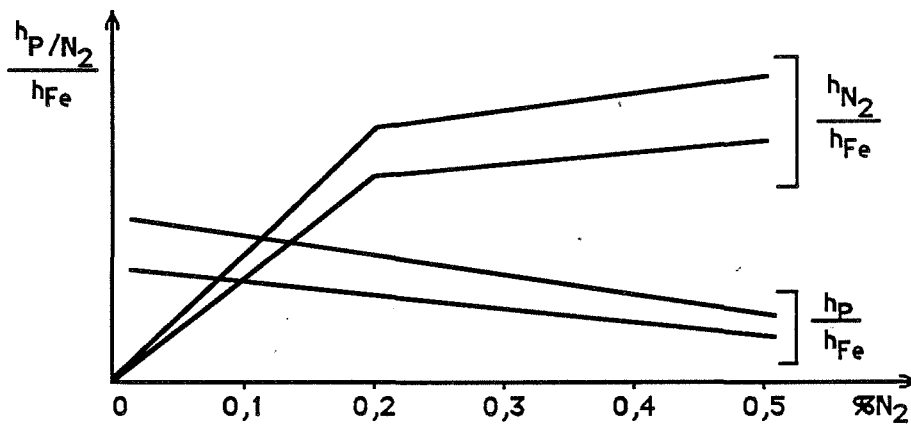


Fig. I.39. Variation de l'enrichissement des joints de grains en phosphore et en azote en fonction de la teneur en  $N_2$ , dans les alliages Fe-P- $N_2$  à 600°C (d'après Erhart et Grabke, 1981)

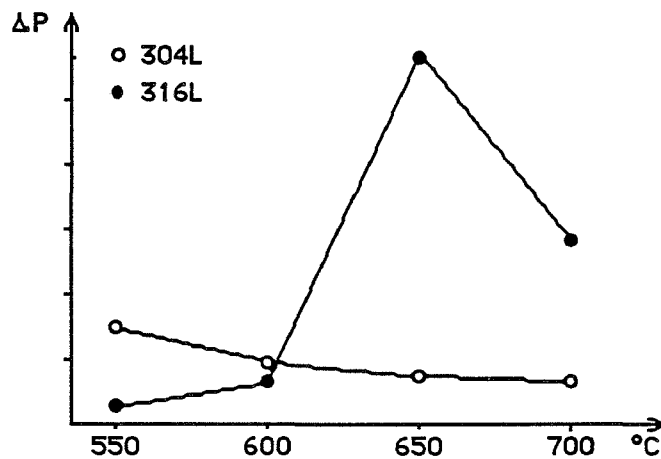


Fig. I.40. Perte de poids après le test Huey pour les aciers 304L et 316L traités pendant 100 heures à des températures comprises entre 550 et 700°C (schéma d'après Briant, 1983)

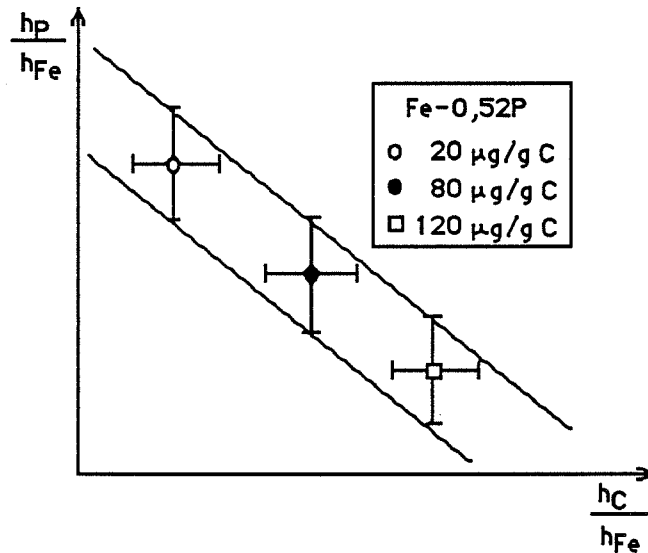


Fig. I.41. Ségrégation mutuelle du phosphore et du carbone dans un alliage Fe-P (schéma d'après Suzuki et coll., 1975)

Briant et coll. (1980, 1982, 1983) ont étudié l'influence du phosphore, du carbone et du soufre sur la corrosion intergranulaire des aciers du type 304L et 316L de pureté contrôlée, dans l'acide nitrique concentré à ébullition. Seules les nuances contenant du phosphore (600 µg/g) présentent une forte attaque intergranulaire après des maintiens à des températures comprises entre 600 et 700°C. Nous signalons ici que la perte de poids après le test Huey ne permet pas, dans le cas général, d'interpréter exactement les résultats du point de vue de la corrosion (et de la ségrégation) intergranulaire. La figure I.40 montre les résultats des mesures de pertes de poids après le test Huey, auquel étaient soumis des échantillons d'aciers 304L et 316L, maintenus pendant 100 heures à des températures comprises entre 550 et 700°C (Briant, 1983). La comparaison des figures I.37 et I.40 montre que le test Huey ne permet même pas d'estimer l'importance de la ségrégation intergranulaire du phosphore dans ces aciers.

L'influence mutuelle du phosphore et du carbone lors de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables dans des conditions transpassives a été signalée par Briant (1983). Ce phénomène a été étudié de manière systématique par Suzuki et coll. (1975) sur un alliage Fe-0,52P de structure cubique centrée pour les teneurs en carbone comprises entre 20 et 120 µg/g. La figure I.41 montre la relation entre les hauteurs des pics Auger du phosphore et du carbone en fonction de la concentration en carbone. Les auteurs constatent que la fraction de sites intergranulaires occupés par le phosphore varie de 0,6 à 0,3 lorsque la teneur en carbone augmente de 20 à 120 µg/g à une température de recuit de 800°C.

Le rôle du phosphore lors de la dissolution intergranulaire transpassive est également très important dans les alliages Ni-Fe-Cr à base de nickel. Ainsi, Vermilyea et coll.(1975) constatent que la susceptibilité à la corrosion intergranulaire dans une solution  $\text{HNO}_3/\text{Cr}^{6+}$  de l'alliage Ni-15Cr-10Fe hypereutecté augmente sensiblement lorsque la teneur en phosphore passe de 100 à 400  $\mu\text{g/g}$  environ. Guttmann et coll.(1981) ont étudié la ségrégation intergranulaire du phosphore dans l'alliage 600 par spectrométrie Auger. Le processus de ségrégation peut être décrit par le modèle de McLean de ségrégation d'équilibre.

### 3.5. Le soufre

L'influence des additions de soufre sur la corrosion intergranulaire des aciers 304L et 316L de pureté contrôlée, contenant 300  $\mu\text{g/g}$  S, dans les conditions transpassives a été étudiée par Briant (1980,1987). La perte de poids lors de tests de corrosion dans l'acide nitrique à ébullition des nuances dopées en soufre est identique à celle d'aciers de haute pureté. Dans ces conditions expérimentales aucune attaque intergranulaire n'a été observée.

La spectrométrie d'électrons Auger a montré que le soufre est présent aux joints de grains surtout sous la forme de fins précipités quels que soient la température (entre 550 et 700°C°) et le temps (jusqu'à 100 h) du traitement thermique (Briant,1986).

La présence du soufre dans l'acier provoque l'apparition d'une attaque intragranulaire sous forme de cavités uniformément réparties à la surface des grains. Leur formation est due à la dissolution préférentielle de sulfures dans l'acide nitrique (Briant,1980).

Armijo (1968) a observé une forte augmentation de la vitesse de corrosion des aciers de très haute pureté du type Fe-14Cr-14Ni dopés en soufre, dans une solution  $\text{HNO}_3/\text{Cr}^{6+}$ . Cette accélération de l'attaque, particulièrement nette lorsque la teneur en soufre dépasse 0,1% en masse, est due uniquement à la dissolution des sulfures de fer et n'est accompagnée d'aucune attaque intergranulaire.

Une augmentation de la vitesse de corrosion lors du test Huey a été constatée par Joshi et Stein (1972) dans l'acier commercial 304. Les pertes de poids les plus élevées correspondent aux échantillons à forte concentration en soufre aux joints de grains, mesurée par spectroscopie Auger. Cependant, en raison d'une teneur en soufre relativement élevée, il est probable que l'accélération de l'attaque est due à la dissolution de précipités plutôt qu'à une modification de la corrosion intergranulaire par le soufre ségrégué. Les teneurs en silicium et en phosphore de cet acier sont d'ailleurs suffisantes pour conduire elles-mêmes à une attaque préférentielle des joints de grains.

Contrairement au cas des aciers inoxydables, le soufre ségrégeant aux joints de grains du nickel provoque une très forte attaque intergranulaire dans les conditions transpassives (Beunier et coll.,1982,1984). Le déplacement des atomes de soufre vers les joints a lieu selon le mécanisme de ségrégation d'équilibre et peut être modélisé par l'équation de McLean. Pour une teneur en soufre égale à 5  $\mu\text{g/g}$ , la concentration intergranulaire peut atteindre 50% atomiques après un maintien de 130 heures à la température de 625°C (Beunier et coll.,1984). L'intensité de la corrosion intergranulaire, dans une solution 2N d'acide sulfurique à un potentiel situé dans la zone transpassive, semble directement corrélée au degré de la ségrégation mesuré par spectrométrie Auger (Beunier et coll.,1982). Les modifications de l'intensité de l'attaque intergranulaire en fonction du traitement thermique ont même été observées dans le nickel ultra-pur dont la teneur en soufre est inférieure à 2  $\mu\text{g/g}$ , ce qui indique la possibilité d'existence d'une ségrégation intergranulaire (Beunier et coll.,1984).

### 3.6. L'azote

La ségrégation intergranulaire de l'azote a été mise en évidence par spectrométrie Auger dans l'acier inoxydable 316L (Mulford et coll.,1983) et dans les alliages Fe-P-N sensibilisés (Erhart et Grabke,1981). Or, Armijo (1968) a montré que la modification de la composition des zones intergranulaires due à l'azote ségrégé n'avait pratiquement aucune influence sur la corrosion dans les conditions transpassives. Il semble que le rôle essentiel de cet élément consiste à modifier les comportements des autres additions susceptibles de ségréger aux joints de grains. L'exemple d'une telle interaction a été donné dans le paragraphe consacré au phosphore (I.3.4). De point de vue global, l'azote, en empêchant la ségrégation intergranulaire du phosphore, améliore la résistance à la corrosion localisée de l'acier 316L (Mulford et coll.,1983).





**CHAPITRE II**  
**MATERIAUX ETUDIES ET LA METHODE EXPERIMENTALE**



## **1. CHOIX DES ALLIAGES**

## **2. ELABORATION DES ALLIAGES**

### **2.1. Alliages sous forme polycristalline**

### **2.2. Fabrication de bicristaux orientés d'acier inoxydable**

#### **2.2.1. Préparation de germes bicristallins**

#### **2.2.2. Elaboration en nacelle**

#### **2.2.3. Technique de la solidification contrôlée**

#### **2.2.4. Préparation des échantillons**

## **3. DESCRIPTION STRUCTURALE DE BICRISTAUX**

## **4. ANALYSE DE BICRISTAUX**

## **5. TRAITEMENTS THERMIQUES**

## **6. METHODES EXPERIMENTALES**

### **6.1. Test de corrosion libre dans l'acide nitrique (test Huey)**

### **6.2. Test potentiostatique de corrosion**

#### **6.2.1. Description du montage potentiostatique**

#### **6.2.2. Critères de choix des conditions expérimentales**

### **6.3. Microscopie électronique à balayage et microanalyse X à sélection d'énergie**

### **6.4. Mesure des angles des sillons d'attaque intergranulaire au MEB**

### **6.5. Spectrométrie d'électrons Auger (SEA)**

#### **6.5.1. Fragilisation des échantillons par chargement en hydrogène**

#### **6.5.2. Conditions d'analyse avec le spectromètre d'électrons Auger**

#### **6.5.3. Analyse des spectres Auger**



## 1. CHOIX DES ALLIAGES

Les résultats bibliographiques résumés dans le chapitre I montrent le rôle particulier du silicium dans les processus de la corrosion d'aciers inoxydables austénitiques dans le domaine de potentiels transpassifs.

Malgré les progrès accomplis dans les dernières années, l'utilisation des aciers inoxydables dans les milieux nitriques pose toujours des problèmes du point de vue de leur comportement vis-à-vis de la corrosion localisée. Bien que le problème de corrosion intergranulaire transpassive ait pu être résolu à l'échelle industrielle, la nature des phénomènes liés à la présence du silicium dans l'acier est loin d'être connue. Notamment, le silicium semble influencer d'autres types d'attaque localisée, par exemple intragranulaire. Il est généralement admis que le phénomène de corrosion intergranulaire transpassive est lié à la présence des ségrégations aux joints de grains. Or, l'importance de l'attaque intergranulaire dans les conditions transpassives dépend non seulement de la nature de l'espèce ségrégeante et du type d'alliage, mais aussi du milieu corrosif et des conditions électrochimiques du processus.

Le silicium est considéré comme le principal responsable de la corrosion intergranulaire transpassive dans les aciers à basses teneurs en impuretés (carbone, phosphore, soufre) et la ségrégation de cet élément aux joints de grains est généralement mise en cause pour expliquer la formation des sillons d'attaque. Dans ces conditions, il paraît intéressant d'envisager une étude du phénomène de ségrégation en analysant le comportement des joints lors des tests de corrosion transpassive. D'autre part, contrairement au cas de nickel discuté précédemment, la présence des faibles teneurs en soufre dans les aciers inoxydables austénitiques n'influence pratiquement pas le phénomène de corrosion intergranulaire transpassive (Beunier et coll., 1984).

Le tableau II.1 montre les compositions chimiques des quatre groupes d'alliages choisis pour notre étude. Afin de mieux comprendre la nature des processus qui font l'objet de ce travail, il est indispensable d'utiliser des alliages très purs, à teneurs en impuretés rigoureusement contrôlées. D'autre part, l'étude du comportement de bicristaux orientés dont les caractéristiques des joints de grains sont connus avec précision est nécessaire pour discuter la relation entre la corrosion intergranulaire et la structure des joints.

## 2. ELABORATION DES ALLIAGES

A l'exception de l'acier inoxydable URANUS 16 de la Société UNIREC, tous les alliages étudiés dans notre travail ont été élaborés au Laboratoire de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

**Tableau II.1. Compositions chimiques des alliages**

	Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	C (µg/g)	S (µg/g)	P (µg/g)
<b>I. Aciers d'origine industrielle au silicium</b>						
U16	18,5	12,1	0,095	160	20	150
U16-02Si	18,1	12,0	0,15	120	10	130
U16-06Si	18,0	12,3	0,65	150	13	150
U16-1Si	18,4	12,7	1,06	130	13	150
U16-2Si	18,4	12,1	2,12	160	16	180
U16-4Si	17,6	12,8	4,12	150	16	140
<b>II. Aciers élaborés en vue de fabrication de bicristaux</b>						
17-13-0Si	17,7	14,8	≤0,05	85	≤10	≤25
17-13-03Si	19,1	15,0	0,39	94	≤10	≤25
17-13-1Si	17,3	13,7	1,00	78	≤10	≤25
<b>III. Alliages ultra-purs à teneurs en silicium et phosphore contrôlées</b>						
50P-0Si	18,6	14,0	≤0,05	8	≤10	65
100P-0Si	18,8	14,2	≤0,05	10	≤10	110
0P-1Si	18,9	13,9	0,98	5	≤10	≤25
100P-1Si	18,6	13,9	1,05	7	≤10	115
<b>IV. Bicristaux de flexion, d'axe &lt;100&gt;, d'acier inoxydable 17Cr-13Ni au silicium*</b>						
Bi 0Si	16,9	13,8	≤0,05	20	≤10	≤25
Bi 03Si	17,1	13,5	0,29	44	≤10	≤25
Bi 08Si	16,4	12,7	0,78	22	≤10	≤25

\* L'analyse chimique ayant été effectuée sur tous les échantillons bicristallins étudiés, nous n'indiquons ici que les valeurs moyennes constatées. Les compositions de la totalité des échantillons se trouvent dans l'annexe

## 2.1. Alliages sous forme polycristalline

Les aciers U16-02Si à U16-4Si et 17-13-0Si à 17-13-1Si sont élaborés au creuset dans un four à induction sous une atmosphère protectrice. Le métal est ensuite coulé dans une lingotière en fonte et solidifié à l'air. La capacité du four permet d'obtenir des lingots d'environ 2,5 kg.

Les nuances U16-02Si à U16-4Si sont fabriquées en refondant l'acier URANUS 16 en ajoutant entre 0,1 et 4% en masse de silicium.

Les nuances 17-13-0Si à 17-13-1Si sont élaborées en vue de la fabrication des échantillons bicristallins. Fer, chrome et nickel purs sont utilisés comme matériaux de départ.

Les données résumés dans le Tableau II.1 montrent que les différences essentielles entre ces deux groupes d'aciers concernent les teneurs en phosphore et en carbone.

Après la solidification, les lingots sont forgés en barreaux ronds de 20 mm de diamètre. Les barreaux sont coupés en segments de 130 mm de longueur, puis la couche superficielle est enlevée autour jusqu'au diamètre final de 15 mm.

Les nuances du groupe III (50P-0Si à 100P-1Si) sont des alliages ultra-purs, élaborés à partir de fer, chrome et nickel de très haute pureté, fabriqués, eux aussi, au Laboratoire de l'Ecole des Mines (Duranseaud et coll., 1969). Ces alliages sont élaborés à partir d'aciers Fe-18Cr-14Ni et Fe-18Cr-14Ni-1Si, fabriqués dans une nacelle horizontale en argent refroidie à l'eau, sous atmosphère neutre. Le chauffage est assuré par haute fréquence. Les lingots de masse d'environ 500 g ainsi obtenus, sont ensuite découpés en deux et préparés pour l'introduction du phosphore. Pour cela, de trous cylindriques sont percés dans le lingot, puis après nettoyage et séchage, la quantité désirée de phosphore y est introduite. Le trou est ensuite refermé par un bouchon conique usiné dans le même alliage. Le lingot est alors refondu en nacelle d'argent.

Les échantillons pour les tests de corrosion sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse pour les groupes I et II, puis polis mécaniquement afin d'enlever la couche d'oxyde. Dans le cas des alliages ultra-purs (groupe III), le découpage a lieu à la scie électrolytique pour minimiser tout risque de pollution du métal.

## **2.2. Fabrication des bicristaux orientés d'acier inoxydable**

Nous avons élaboré les bicristaux orientés d'acier inoxydable Fe-18Cr-13Ni au silicium au Laboratoire de l'Ecole des Mines par la méthode déjà classique de fusion et solidification contrôlées (Boos et coll., 1971). Cette technique consiste à solidifier, dans une direction et à une vitesse déterminées un échantillon métallique placé dans une nacelle horizontale en contact avec un germe, permettant d'imposer l'orientation cristallographique désirée. Comme les appareillages utilisés et les techniques mises en œuvre ont été décrits de façon très détaillée par plusieurs auteurs (Boos et coll., 1971), nous nous limitons à la présentation de différentes phases de la fabrication, en insistant sur les problèmes liés aux matériaux étudiés.



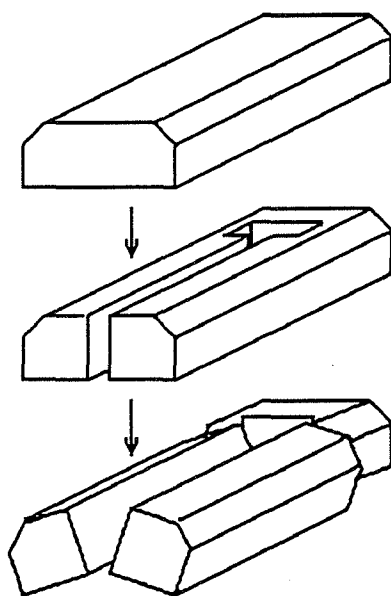


Fig. II.1. Préparation, à partir d'un monocristal, de germes bicristallins de flexion autour de l'axe  $\langle 001 \rangle$

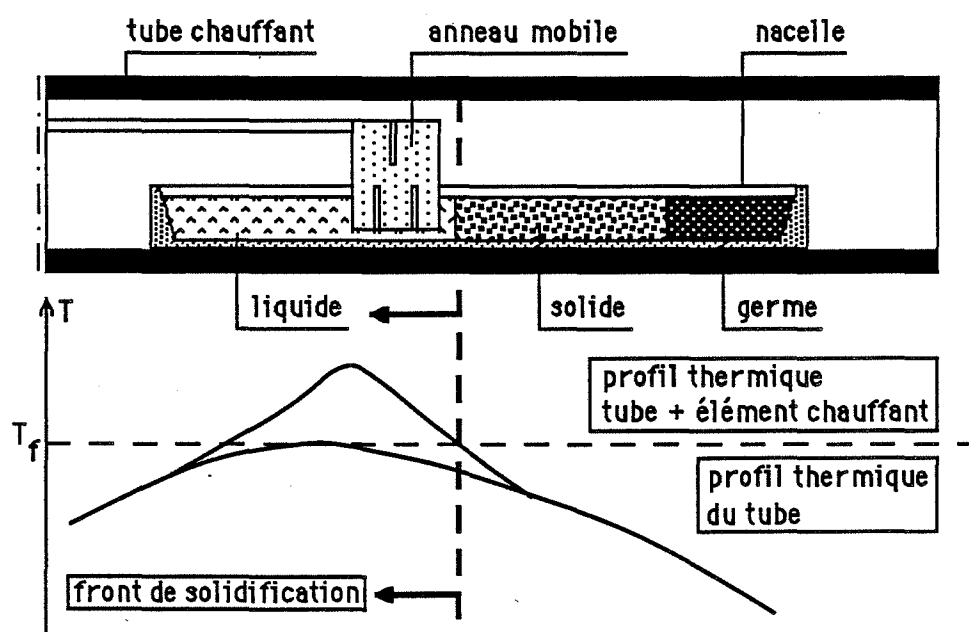


Fig. II.2. Profil thermique de l'ensemble tube - élément chauffant mobile dans le four à cristaux (d'après Boos et coll., 1971)

### 2.2.1. Préparation de germes bicristallins

Pour préparer un germe bicristallin de désorientation désirée, on découpe à la scie électrolytique un mono- ou un bicristal de façon à disposer de deux branches monocristallines (Fig.II.1). Les deux branches sont tordues à l'aide d'une pince, le plus loin possible de la zone qui sera soudée. Cette opération est contrôlée optiquement et la désorientation est vérifiée aux rayons X. Dans notre cas, nous avons utilisé en partie des germes disponibles sans silicium.

### 2.2.2. Elaboration en nacelle

Pour la préparation des bicristaux d'acier inoxydable Fe-18Cr-13Ni sans silicium, nous avons utilisé de nacelles à sillon en alumine de haute pureté. L'utilisation de nacelles à sillon est imposée par l'absence d'une couche d'oxyde qui ancrerait le joint en surface, celui-ci pourrait alors migrer pour disparaître dans le cas extrême, en laissant un échantillon monocristallin. Cette contrainte ne se présente pas lorsque l'acier contient du silicium. Les bicristaux peuvent alors être obtenus dans des nacelles à fond plat. La couche superficielle d'oxyde permet ici, comme dans le cas d'aluminium, d'ancrer le joint en surface et d'imposer sa direction tout au long du bicristal.

### 2.2.3. Technique de solidification contrôlée

Pour contrôler la direction et la vitesse de la solidification, il est nécessaire de créer dans l'échantillon un gradient thermique dont le réglage puisse varier au cours du temps. Le four utilisé pour la fabrication des bicristaux se compose d'un enroulement horizontal et d'un anneau chauffant, mobile le long de l'axe (Fig.II.2). L'enroulement porte l'échantillon à une température légèrement inférieure au point de fusion, avec un profil thermique tel que la température décroît lorsque l'on s'approche du germe. L'anneau fournit le complément de puissance nécessaire à la fusion de l'échantillon. En déplaçant l'anneau, on produit une solidification directionnelle à partir du germe jusqu'à l'autre extrémité de l'échantillon. La vitesse de croissance est de 2,5 mm par heure en atmosphère de 150 Torr d'argon à 10% hydrogène. Le cristal est ensuite refroidi lentement dans le four, puis soumis à une attaque macrographique dans un mélange d'acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés, pour repérer la position du joint de grains.

### 2.2.4. Préparation des échantillons

Afin de préparer les échantillons bicristallins pour les essais de corrosion, des tranches d'environ 5 mm d'épaisseur sont découpées à la scie électrolytique dans chaque bicristal. La surface supérieure bombée est ensuite usinée pour obtenir une surface plane. Pour chaque échantillon, l'orientation est alors vérifiée soit aux rayons X, soit en utilisant les relations

géométriques entre les figures de corrosion et l'orientation cristallographique (voir chapitre VI, consacré à la corrosion intragranulaire).

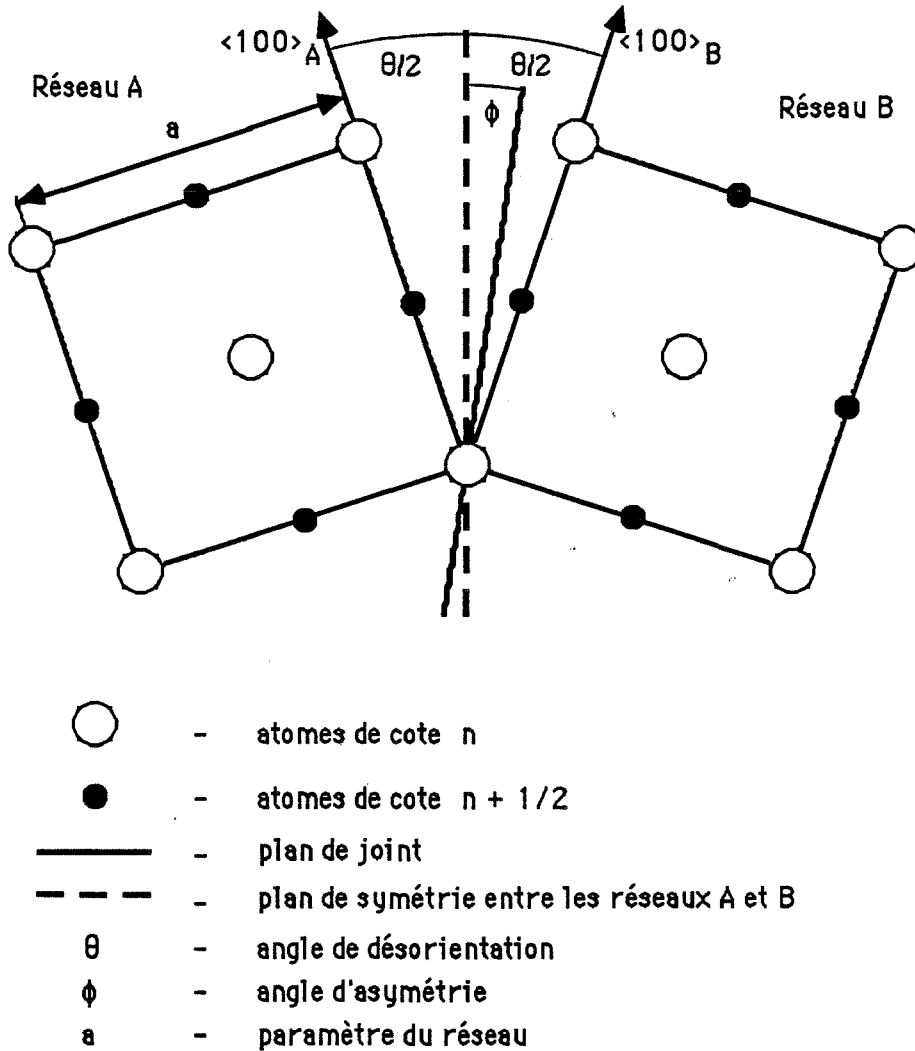


Fig. II.3. Structure d'un bicristal de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$ , d'un métal cubique à faces centrées. Coupe perpendiculaire à l'axe de flexion

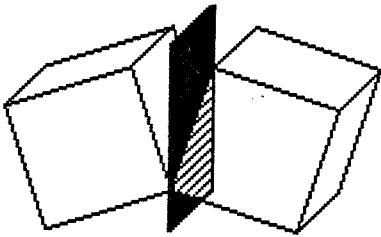
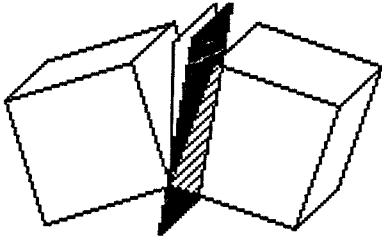
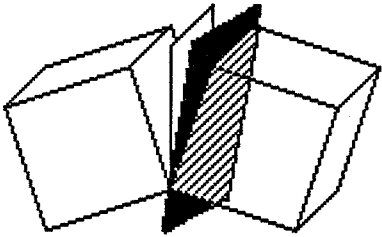
### 3. DESCRIPTION STRUCTURALE DES BICRISTAUX

Notre étude a porté sur des joints de flexion pure autour de l'axe  $\langle 001 \rangle$ . La figure II.3 présente une coupe d'un bicristal perpendiculaire à l'axe  $\langle 001 \rangle$  commun aux deux réseaux, le plan du dessin étant un plan (100).

L'angle de désorientation  $\theta$  est défini comme le plus petit angle dièdre entre les plans (100) de chacun des deux cristaux adjacents.

Pour certaines valeurs de  $\theta$ , les réseaux adjacents forment des réseaux de haute coïncidence, le critère étant selon Bouchet et Priester (1986):  $\Sigma < 19$ . Pour les joints de flexion autour de l'axe  $\langle 001 \rangle$ , nous avons donc 6 positions particulières résumés dans le tableau II.2.

Selon la position du plan du joint par rapport au plan de symétrie des deux réseaux et à l'axe de flexion, nous proposons de classer les joints de flexion étudiés suivant le schéma suivant:

Joints de grains définis par l'axe de flexion $\langle 001 \rangle$ et l'angle de désorientation $\theta$		
Le plan du joint contient l'axe $\langle 001 \rangle$		Le plan du joint ne contient pas l'axe $\langle 001 \rangle$
Le plan du joint est un plan de symétrie entre les réseaux	Le plan du joint n'est pas un plan de symétrie entre les réseaux	
JOINTS SYMETRIQUES DE FLEXION (A)	JOINTS ASYMETRIQUES DE FLEXION (B)	JOINTS GENERAUX (C)
		

L'angle de désorientation  $\theta$  suffit pour définir les joints du groupe A. Dans le groupe B, il est nécessaire d'introduire le paramètre d'asymétrie  $\phi$ , défini comme l'angle dièdre entre le plan du joint et le plan de symétrie entre les deux réseaux. Nous prendrons également en compte la valeur du paramètre  $d$ , défini de la manière suivante (Bouchet et Priester, 1986):

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad \text{avec} \quad d_i = \frac{a}{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)^{1/2}}$$

$h_i, k_i, l_i$  étant les indices du plan du joint par rapport aux deux réseaux et  $a$  - le paramètre du réseau.

**Tableau II.2.**

Angle de désorientation $\theta$	Paramètre de coïncidence $\Sigma$	Plan du joint (h k l)
22,62°	13	0 1 5
28,07°	17	0 1 4
36,87°	5	0 1 3
53,11°	5	0 1 2
61,93°	17	0 3 5
67,38°	13	0 2 3

Le paramètre d'asymétrie  $\phi$  peut prendre des valeurs entre 0 et 45°. En effet, le joint caractérisé par l'angle de désorientation  $\theta$  et l'angle d'asymétrie  $\phi = 45^\circ$  est équivalent à un joint symétrique défini par l'angle de désorientation  $\theta' = \pi/2 - \theta$ . Il en résulte qu'il peut exister, dans le même bicristal des parties de joints correspondant aux angles de désorientation  $\theta$  et  $\theta' = \pi/2 - \theta$

#### 4 ANALYSE CHIMIQUE DES BICRISTAUX.

Les analyses ont été effectuées sur les tranches découpées de deux côtés de chaque bicristal. L'ensemble des résultats est présenté dans l'annexe. Du fait du principe même de la solidification directionnelle, la partie de tête d'un bicristal est globalement plus pure et moins riche en défauts de solidification que la partie solidifiée la dernière (Boos et coll.,1971). Pour cette raison, les derniers 6-7 cm des bicristaux ne sont jamais utilisés. En règle générale, lorsque la géométrie du joint le permettait, les échantillons étaient découpés à des distances de 10-20 mm et 80-90 mm du germe.

La figure II.4 présente l'ensemble des résultats des analyses de chrome et de nickel dans les échantillons bicristallins en fonction de la distance par rapport au germe. La partie du bicristal qui est solidifiée la première est toujours appauvrie en ces éléments par rapport à la queue. Nous pouvons admettre que les teneurs en chrome et en nickel augmentent en moyenne de 2 et de 1% en masse respectivement sur une distance de 100 mm. Du fait que ces deux éléments augmentent

considérablement les densités de courant transpassif des aciers inoxydables (chapitre I.1.2), ces modifications de la composition peuvent influencer le comportement des échantillons lors des tests de corrosion à potentiel contrôlé. Nous discuterons ce problème en détail dans les chapitres suivants. La dispersion relativement importante des résultats présentés dans la figure II.4 est sans doute liée à des différences des compositions du matériau de départ (Tableau II.1 - groupe II). Néanmoins, nous avons constaté une augmentation des teneurs en chrome et en nickel en fonction de la distance à partir du germe dans tous les bicristaux étudiés.

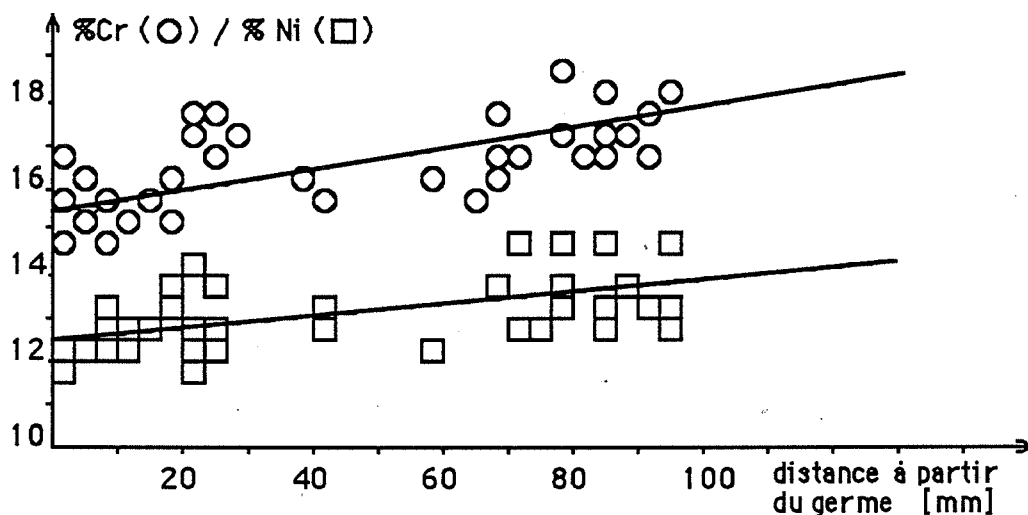


Fig. II.4. Variation des teneurs en chrome et en nickel en fonction de la position des échantillons dans les bicristaux

Les teneurs en silicium dans les barreaux destinés à la fabrication des bicristaux sont égales à 0,05 ou 0,39 ou 1% en masse pour les trois nuances étudiées. Lors du processus de fabrication, la teneur globale en silicium diminue, en particulier pour les bicristaux élaborés à partir de la nuance d'acier contenant 1% de silicium. Ainsi les teneurs moyennes en silicium dans les bicristaux se situent aux alentours de 0,05, 0,25 et 0,80% en masse. Contrairement au cas des bicristaux de nickel (Beunier et coll., 1982), où la teneur en silicium varie très nettement entre la tête et la queue, les différences de teneur en silicium en fonction de l'emplacement des échantillons sont très faibles et peuvent être négligées pour les nuances des bicristaux d'acier inoxydable contenant en moyenne 0,05 et 0,25% Si. Par contre, dans les bicristaux dont la teneur moyenne en silicium est de 0,8%, nous avons observé des variations comprises entre  $0,8 \pm 0,15\%$  en fonction de l'emplacement de l'échantillon.

Les teneurs moyennes en phosphore dans les échantillons bicristallins se situent toujours en-dessous du seuil de détection de l'analyse; elles sont donc inférieures à 25  $\mu\text{g/g}$ . Cependant, les analyses effectuées sur des morceaux découpés dans la queue des bicristaux, indiquent des teneurs en phosphore de l'ordre de 60 à 80  $\mu\text{g/g}$ . Cela suggère un gradient de concentration en

phosphore suivant la longueur des bicristaux. Dans les chapitres suivants nous discuterons la possibilité d'une influence du phosphore dans le domaine des concentrations entre 0 et 25  $\mu\text{g/g}$ , sur la corrosion transpassive des bicristaux.

La teneur en carbone dans les aciers polycristallins utilisés pour la fabrication des bicristaux est de l'ordre de 100  $\mu\text{g/g}$  (Tableau II.1). Pendant l'élaboration des bicristaux, nous avons toujours observé une baisse du carbone. En général, la teneur en cet élément dans les échantillons bicristallins ne dépasse pas 30  $\mu\text{g/g}$ . Cependant, dans quelques échantillons nous avons trouvé 75  $\mu\text{g/g}$  C. La teneur en carbone est pratiquement identique sur toute la longueur des bicristaux.

## 5. TRAITEMENTS THERMIQUES

Dans notre étude, trois types de traitements thermiques ont été appliqués:

Hypertrempe à l'eau, à partir de la température de 1150 ou 1200°C, après des maintiens compris entre 0,5 et 48 heures, sous atmosphère neutre.

"Trempe lente" - simulant les conditions de trempe de tôles épaisses dans la pratique industrielle. Après le recuit pendant 0,5 h à la température de 1150°C, les échantillons sont refroidis à une vitesse d'environ 100°/min, jusqu'à 1050°C, puis trempés à l'eau. L'évolution de la température du métal est suivie par un thermocouple placé dans un trou percé dans l'échantillon

Recuits à des températures entre 600 et 900°C durant entre 1 et 48 heures sous atmosphère protectrice d'argon, suivis d'une trempe à l'eau (traitement appliqué aux échantillons ayant subi l'hypertrempe et la "trempe lente").

## 6. METHODES EXPERIMENTALES

### 6.1. Test de corrosion libre dans l'acide nitrique (test Huey)

Le test de corrosion dans l'acide nitrique concentré (65%) à ébullition (ASTM A262) est couramment utilisé dans la pratique industrielle pour déterminer la susceptibilité des aciers inoxydables austénitiques vis-à-vis de la corrosion intergranulaire, dans les conditions électrochimiques correspondant au début de la zone transpassive. L'échantillon est plongé dans l'acide pendant 5 périodes de 48 heures chacune. La perte de poids de l'échantillon (contrôlée après chaque période de 48 heures) est utilisée comme critère d'évaluation de l'attaque intergranulaire.

Malgré l'utilité de ce test pour la détermination du comportement du matériaux dans les conditions réelles d'application, il ne permet pas de connaître les mécanismes de corrosion localisée, en particulier à cause du fait que ni le potentiel électrochimique de l'échantillon dans la solution, ni son évolution éventuelle en fonction du temps ne sont connus. De plus, s'agissant d'un test à potentiel libre, le potentiel peut varier sensiblement d'un échantillon à l'autre, à cause des variations, même très faibles de la composition chimique (Désestret et coll., 1982). Par ailleurs, nous avons cité au chapitre I les études de Briant et coll. (1980, 1982) qui ont montré l'insuffisance du test Huey pour la détermination du niveau de ségrégation, cause principale, selon plusieurs auteurs, de la corrosion intergranulaire dans les conditions transpassives.

Nous avons donc envisagé, afin de mieux connaître les paramètres électrochimiques du processus de corrosion dans l'acide nitrique, de nous servir de la version modifiée du test Huey, permettant de suivre la variation du potentiel de l'échantillon par rapport à une électrode de référence tout au long de l'essai de corrosion. Cette variante du test Huey est utilisée dans la pratique industrielle par la Société UNIREC (Désestret, communication personnelle).

La figure II.5 montre le schéma du dispositif expérimental. Les dimensions de la cellule ainsi que le système de condensation des vapeurs correspondent exactement aux exigences de la norme. La sortie dans la partie basse de la cellule permet le branchement d'un compartiment supplémentaire pour l'électrode de référence, refroidi par l'eau. Le potentiel électrochimique est mesuré entre l'échantillon et l'électrode de référence au calomel (électrode au calomel avec le pont de nitrate de potassium - TACUSSEL RDJ/C8). Nous avons également suivi l'évolution du potentiel redox de la solution. Les potentiels sont enregistrés de façon continue.

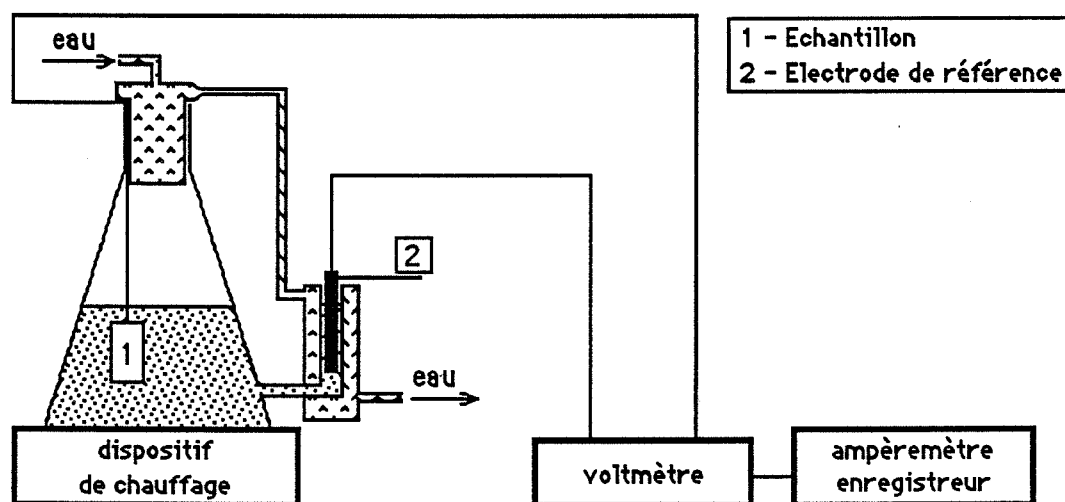


Fig. II.5. Schéma du dispositif expérimental pour le test de corrosion libre dans l'acide nitrique à ébullition (test Huey)



## 6.2. Test potentiostatique de corrosion

### 6.2.1. Description du montage potentiostatique

Le schéma du montage potentiostatique utilisé dans notre travail est présenté dans la figure II.6. Le dispositif expérimental peut être divisé en trois parties: cellule électrochimique (1), potentiostat avec système d'enregistrement (2) et système de contrôle de température (3).

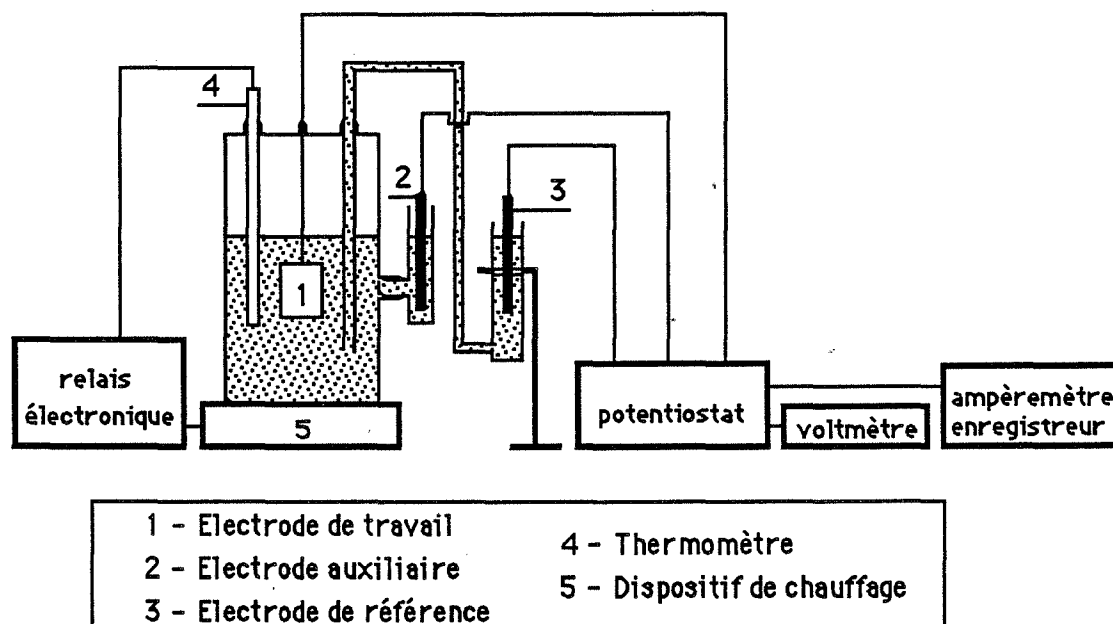


Fig. II.6. Schéma du dispositif expérimental pour les tests de corrosion à potentiel contrôlé

La cellule électrochimique, en verre, comporte trois électrodes: l'électrode de référence (au sulfate mercurieux pour le test dans  $\text{H}_2\text{SO}_4/2\text{N}$  ou au calomel avec pont de nitrate de potassium pour le test dans  $\text{HNO}_3/14,4\text{N}$ ), l'électrode auxiliaire en platine et l'échantillon étudié. Les électrodes sont plongées dans le milieu corrosif dont l'agitation permanente est assurée pendant toute la durée de l'essai.

Le potentiostat TACUSSEL (PRT 10 - 0,5) permet d'imposer à l'échantillon étudié soit un potentiel constant par rapport à l'électrode de référence, soit une vitesse constante de variation du potentiel, à l'aide d'une source extérieure. Les valeurs du courant de dissolution générale sont mesurées et enregistrées à l'aide d'un ampèremètre-enregistreur TIPROLOG EPL 3.

Le maintien de la température de la solution est assuré par un système composé d'un cordon chauffant qui entoure la cellule et d'un relais électronique couplé à un thermomètre plongé dans l'acide.

### 6.2.2. Critères de choix des conditions expérimentales

La question essentielle pour toute étude systématique de corrosion est liée au choix des conditions expérimentales permettant une comparaison aisée des résultats obtenus sur différents échantillons. Dans notre cas, il s'agit de déterminer d'une part la température d'essai et d'autre part de choisir le critère "électrochimique" permettant de comparer les résultats; on peut choisir de travailler à un potentiel électrochimique identique pour tous les échantillons ou d'imposer une densité de courant de dissolution générale fixée. Les deux critères ont été appliqués dans les études que nous avons citées dans le chapitre I.

Afin de choisir le critère le mieux adapté aux problèmes étudiés, nous avons effectué une expérience préliminaire sur deux échantillons provenant du même bicristal d'acier inoxydable 17Cr-13Ni-0,3Si,  $45^\circ 30' \langle 001 \rangle$  (N°31 et 32 - Tableau A.1). Ces échantillons ont été soumis à des tests de corrosion intergranulaire dans une solution 2N d'acide sulfurique à des potentiels différents et à des températures de 20 et 50°C. Dans la figure II.7, nous avons présenté les courbes potentiostatiques de polarisation dans le domaine transpassif des échantillons étudiés. Les potentiels pour les essais de corrosion ont été choisis dans la partie initiale de la zone transpassive: entre 600 et 750 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

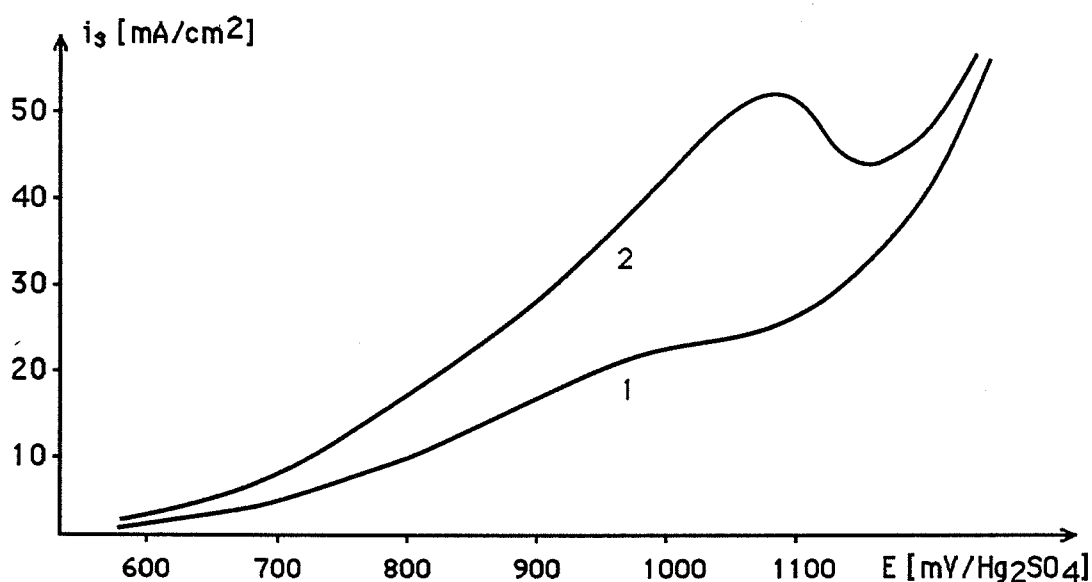


Fig. II.7. Etude préliminaire - courbes intensité-potential dans l'acide sulfurique 2N,  $T = 50^\circ\text{C}$ , vitesse de balayage en potentiel - 4 V/h (1 - N°31, 2 - N°32)

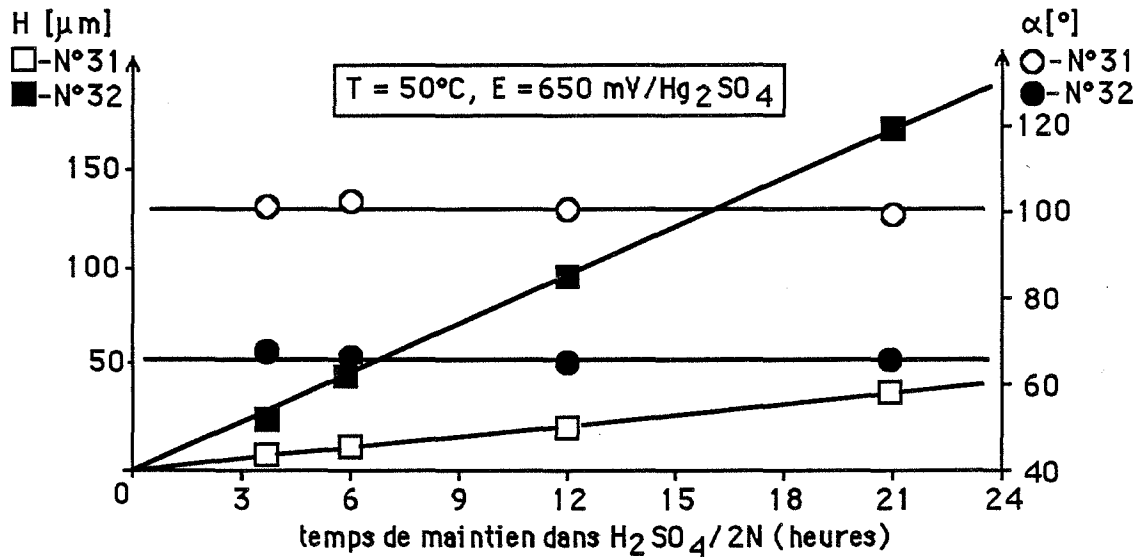


Fig. II.8. Evolution des paramètres géométriques des sillons de corrosion intergranulaire en fonction du temps d'attaque à potentiel fixe

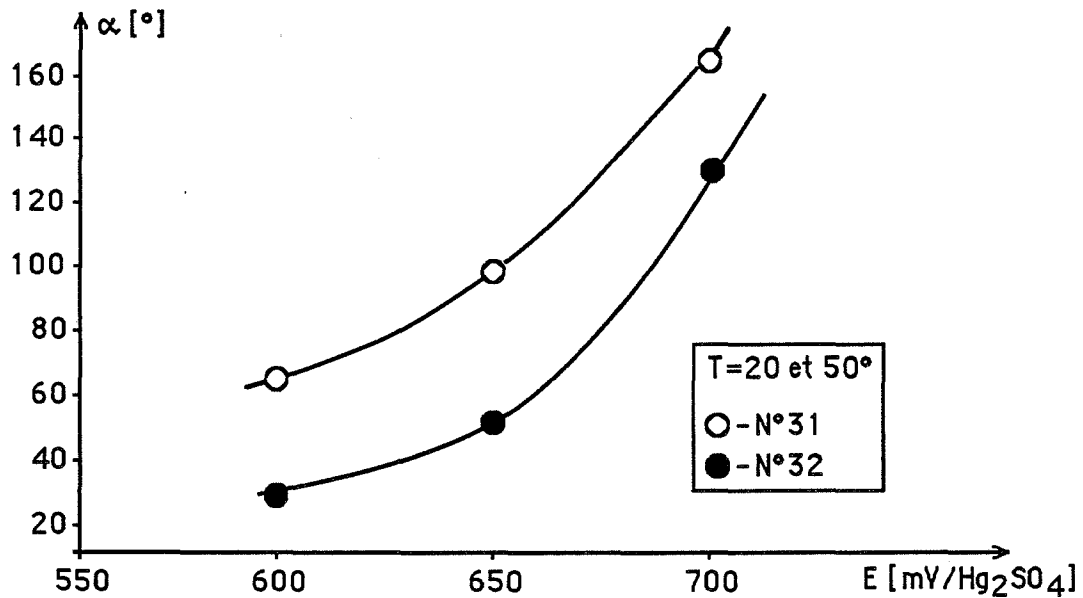


Fig. II.9. Influence du potentiel électrochimique sur l'angle d'ouverture des sillons d'attaque intergranulaire

La figure II.8. montre l'évolution des paramètres géométriques des sillons d'attaque intergranulaire en fonction du temps à un potentiel égal à 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, identique pour les deux échantillons. La température d'essai était fixée à 50°C. La hauteur des sillons augmente de façon linéaire avec le temps, donc avec la quantité d'électricité passant par la surface unitaire de

l'échantillon:  $Q_s = i_{st} (i_s - \text{constante})$ . Au contraire, les angles des sillons restent, à l'erreur de mesure près, constants. Le contrôle strict de la quantité d'électricité passant par l'échantillon au cours de l'essai n'est donc pas une condition nécessaire lorsqu'il s'agit de mesurer les angles des sillons d'attaque.

Ensuite nous avons soumis les échantillons à des tests potentiostatiques de corrosion pour déterminer les influences du potentiel et de la température, sur l'intensité d'attaque intergranulaire. Les résultats sont résumés dans la figure II.9. La modification de la température d'essai provoque une très forte variation de la densité de courant de dissolution générale. Or, dans le domaine des températures comprises entre 20 et 50°C, ce changement a un effet négligeable sur l'intensité d'attaque intergranulaire, si l'on considère l'angle d'ouverture du sillon comme critère, à condition que le potentiel électrochimique soit le même dans les deux cas (Chapitre V).

D'autre part, une variation, même faible du potentiel électrochimique provoque, particulièrement dans le domaine des potentiels inférieurs du domaine transpassif, une forte modification de l'intensité de l'attaque intergranulaire. Dans les échantillons testés, l'angle du sillon d'attaque devient de plus en plus aigu lorsque le potentiel diminue dans le domaine transpassif. De plus, les deux échantillons provenant du même bicristal d'acier inoxydable, présentent à potentiel constant des densités de courants de dissolution sensiblement différentes, sans doute à cause de légères variations de composition chimique. L'application du critère d'égalité des densités de courant pour ces deux échantillons conduirait à utiliser des potentiels différents, ce qui rendrait la comparaison des résultats très difficile, vu l'influence du potentiel sur l'intensité de l'attaque intergranulaire. Dans la suite de notre travail, nous allons donc effectuer les tests de corrosion à **potentiel constant**. Quant à la température, elle sera fixée dans la plupart des cas à 50°C, pour réduire le temps des essais, sans modifier notablement les angles d'ouverture des sillons d'attaque intergranulaire.

Certains échantillons testés dans la solution 14,4N d'acide nitrique présentent (Chapitre VI) un comportement très différent vis-à-vis de la corrosion intergranulaire par rapport au test dans l'acide sulfurique à potentiel contrôlé. Dans de tels cas nous avons décidé d'effectuer des essais de corrosion dans  $\text{HNO}_3$  14,4N à ébullition à potentiel fixe. La valeur choisie correspond approximativement à sa valeur maximale prise lors des tests de corrosion libre dans ce milieu, c'est-à-dire 1100 mV/ $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Le but de cette étude est de vérifier si les différences constatées sont liées aux variations de potentiel dans le test Huey ou bien s'il s'agit d'une influence de la composition des zones intergranulaires, elle même fonction du milieu corrosif. En raison d'une vitesse de dissolution générale relativement élevée à la température d'ébullition de l'acide nitrique 65% (120°C), la durée des tests est fixée à 3 heures.

### 6.3. Microscopie électronique à balayage et microanalyse X à sélection d'énergie

Dans notre étude, la microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil fondamental pour l'analyse qualitative et quantitative (mesure de l'intensité de la corrosion intergranulaire à partir des angles des sillons) de la corrosion localisée des aciers soumis à des tests de corrosion dans des conditions transpassives. L'utilisation de cette technique s'impose avant tout par une grande profondeur de champ qui permet d'observer aisément les perturbations de surface causées par la corrosion. Cette technique expérimentale rend possible les mesures des angles des sillons d'attaque intergranulaire, en utilisant la méthode qui sera discutée dans le paragraphe suivant.

Dans le présent travail nous nous sommes servi du microscope électronique à balayage JEOL JSM-840, équipé d'un système de rotation de l'échantillon dans son plan et de mouvement d'inclinaison d'un angle pouvant atteindre 50°. Le microscope du Laboratoire est complété par un microanalyseur de rayons X à sélection d'énergie TRACOR, qui permet d'effectuer la microanalyse des parties choisies de l'échantillon.

Les essais effectués sur des aciers à des teneurs en silicium différentes ont permis de fixer le seuil de détection de Si vers 0,15 % en masse (0,3 % atomiques). Le volume minimal pouvant être analysé avec cette technique est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$  (la profondeur de la pénétration des électrons étant estimée à  $1 \mu\text{m}$ ), ce qui suggère la possibilité d'analyse des modifications locales de la composition donnant lieu aux ondulations de surface observées après les tests de corrosion transpassive.

### 6.4. Mesure des angles des sillons d'attaque intergranulaire au MEB

D'après le modèle de dissolution des joints de grains dans les conditions transpassives, l'angle dièdre du sillon d'attaque est considéré comme le paramètre essentiel caractérisant la susceptibilité du joint à la corrosion (Froment, 1975; Beaunier, 1979).

Beaunier (1979) a mesuré les angles des sillons en amenant leurs axes dans l'axe d'observation du microscope électronique à balayage et en inclinant l'échantillon d'un angle compris entre 80 et 85°, par rapport à l'axe du faisceau d'électrons. Dans les conditions décrites, on observe le sillon presque en profil grâce à une grande profondeur de champs de MEB. Il semble que les résultats obtenus ainsi puissent être perturbés de façon relativement importante, notamment dans le cas des échantillons polycristallins.

La méthode que nous proposons permet d'éviter ces erreurs et possède l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre. Considérons d'abord un cas général, où le joint n'est pas perpendiculaire à la surface attaquée et où les surfaces des deux grains concernés se dissolvent à des vitesses différentes (Fig.II.10a).

L'échantillon est d'abord placé au MEB de manière que sa surface corrodée soit perpendiculaire à l'axe du faisceau d'électrons (Fig.II.10a). Il est ainsi possible de mesurer les largeurs  $l_1$  et  $l_2$ . Ensuite nous inclinons l'échantillon suivant la direction des aiguilles d'une montre, d'un angle  $\beta_1$ , de façon que l'axe du sillon reste toujours perpendiculaire au faisceau d'électrons, et nous mesurons les largeurs  $m_1$  et  $m_2$  (Fig.II.10b). Enfin, en inclinant l'échantillon dans le sens opposé d'un angle  $\beta_2$ , nous mesurons les largeurs  $n_1$  et  $n_2$  (Fig.II.10c). Il est alors possible de calculer la valeur de l'angle  $\alpha$  suivant les relations:

$$\operatorname{tg} \alpha_{1/2} = \frac{l_{1/2}}{l_{1/2} - \frac{m_1/n_2}{\cos \beta_{1/2}}} \operatorname{tg} \beta_{1/2} \quad (\text{II.1})$$

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$$

Dans le cas des échantillons bicristallins, il est possible de simplifier la procédure. En effet, lorsque les échantillons sont découpés perpendiculairement à l'axe de flexion, les indices des faces cristallographiques des deux parties monocristallines sont identiques. Les vitesses de dissolution générale de deux côtés du joint sont alors identiques, ce qui permet de connaître la valeur de l'angle  $\alpha$  en effectuant une seule inclinaison de l'échantillon (Fig.II.10b). L'angle  $\alpha$  est alors égal à:

$$\operatorname{tg} \alpha_{1/2} = \frac{l_{1/2}}{l_1 - \frac{m_{1/2}}{\cos \beta}} \operatorname{tg} \beta_1 \quad (\text{II.2})$$

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$$

Notons également qu'il est possible, dans ce cas, de calculer précisément la valeur de l'angle d'inclinaison  $\beta$ :

$$\cos \beta_1 = \frac{m_1 + m_2}{l_1 + l_2} \quad (\text{II.3})$$

L'erreur de notre méthode provient donc exclusivement de la mesure des largeurs des sillons et peut être négligée, notamment si les dimensions des sillons sont importantes.

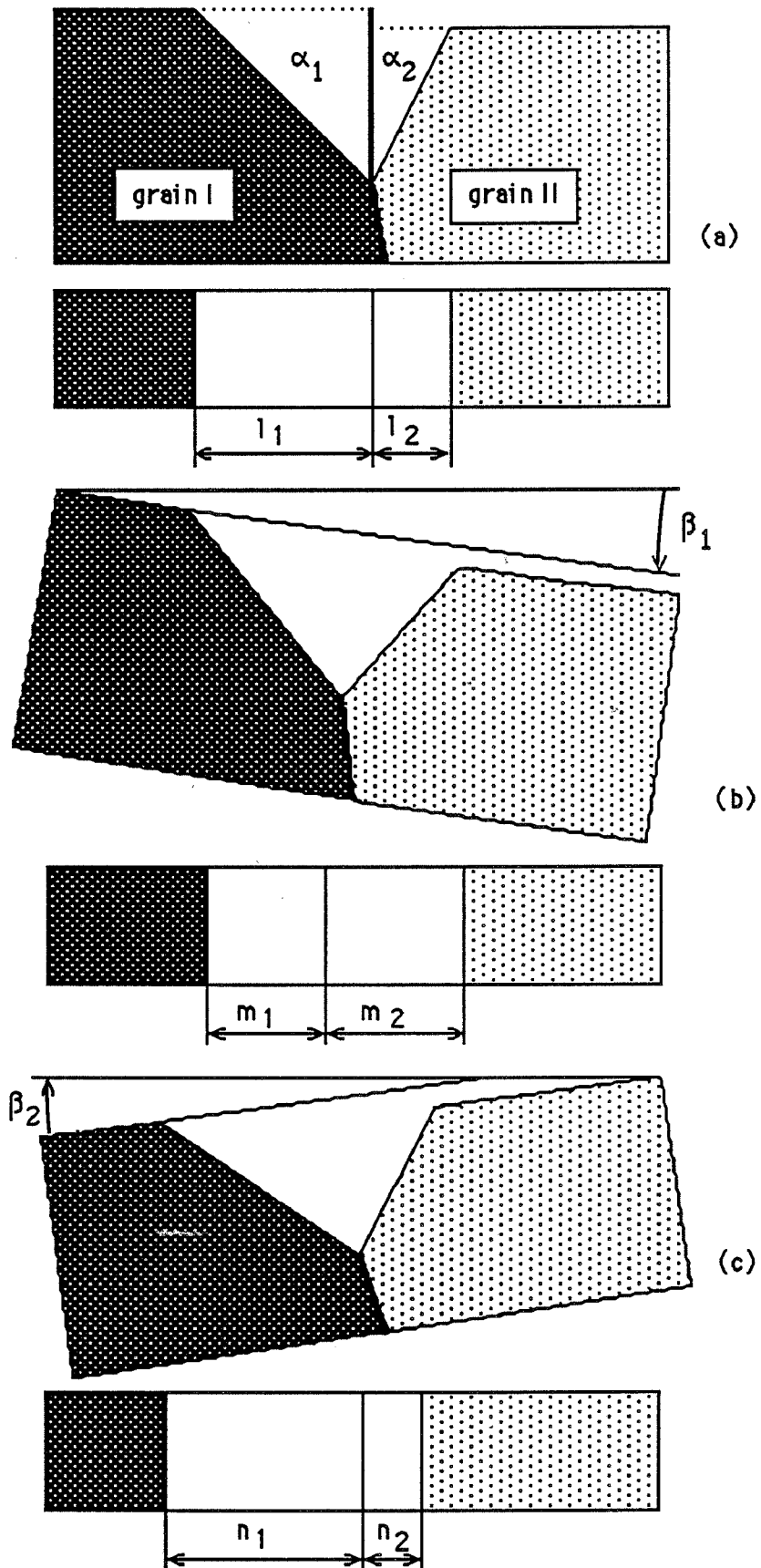


Fig. II.10. Principe de mesure de l'angle du sillon d'attaque intergranulaire au MEB

## 6.5. Spectrométrie d'électrons Auger

Cette technique expérimentale est utilisée dans notre travail comme moyen de vérification. Nous cherchons à voir dans quelle mesure les variations de l'intensité de la corrosion intergranulaire transpassive sont dues à la présence des atomes ségrégués aux joints de grains.

### 6.5.1. Fragilisation des échantillons par chargement en hydrogène

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une rupture du type ductile, à la température ambiante. Le chargement du métal en hydrogène, qui a tendance à se piéger préférentiellement aux joints de grains, les rendant plus fragiles, est utilisé fréquemment dans le but d'obtenir des ruptures intergranulaires.

Le chargement est effectué par électrolyse dans un mélange de sels fondus selon la procédure proposée par Elkholy et coll. (1977). La composition (en pourcentage pondéral) de l'électrolyte est la suivante:

$\text{KHSO}_4$  - 40%;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 13%;  $\text{NaHSO}_4$  - 40%;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 7%.

Au cours de l'électrolyse, on effectue la dissociation de l'eau résiduelle. La présence de sulfates neutres de sodium et potassium a pour but de diminuer l'agressivité du bain et d'éviter le risque de corrosion du métal. La température de l'électrolyte est fixée à 150°C et la durée de chargement égale à 3 heures.

Nous avons effectué le chargement au Laboratoire de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne en utilisant un montage potentiostatique classique dont le schéma est identique à celui présenté dans la figure II.6. Le potentiel entre l'échantillon (cathode) et l'électrode de référence en argent est égal à 1500 mV. L'électrode auxiliaire est constituée par un fil de platine. Les quantités d'hydrogène introduites dans le métal, en utilisant cette technique (30 cm<sup>3</sup>/100g) sont environ dix fois plus grandes que celles pouvant être obtenues par les méthodes classiques de chargement et ceci pour les durées d'électrolyse 20 fois plus courtes (Elkholy et coll., 1977).

### 6.5.2. Conditions d'analyse au spectromètre d'électrons Auger

Le Laboratoire dispose d'un spectromètre de fabrication Riber. Le détecteur d'électrons secondaires rend possible l'observation de la surface de rupture analysée. Néanmoins, du fait d'une qualité d'image relativement médiocre, toutes les surfaces de rupture ont été ultérieurement observées au microscope électronique à balayage, afin de s'assurer du caractère de la rupture.



La fracture des échantillons a lieu à la température ambiante, dans la colonne du spectromètre, sous ultravide ( $<5 \cdot 10^{-7}$  Pa). Le spectromètre est équipé d'un fractureur qui permet d'effectuer la rupture des échantillons par un mouvement de flexion de  $45^\circ$  dans chaque sens. Les échantillons, prélevés dans les éprouvettes de corrosion, ont la forme de plaquettes d'environ 1,5 mm d'épaisseur, 2 à 4 mm de hauteur et 20 à 25 mm de longueur. Le porte-échantillon utilisé contient six échantillons.

Les échantillons fracturés sont analysés en bombardant la surface de rupture par un faisceau d'électrons primaires d'énergie 3 kV. Le diamètre du faisceau est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Pour chaque échantillon, environ dix plages intergranulaires ont été analysées.

L'analyse est faite en mode dérivé. Les spectres représentent donc, en fonction de l'énergie  $E$  des électrons Auger, la dérivée par rapport à  $E$  du nombre d'électrons Auger. La figure II.11 présente un exemple du spectre réalisé sur une surface de rupture dans le domaine d'énergies entre 0 et 850 eV. Pour l'analyse des spectres, nous avons choisi, selon Davis et coll. (1976), les pics indiqués sur la figure II.11 et résumés dans le tableau II.3.

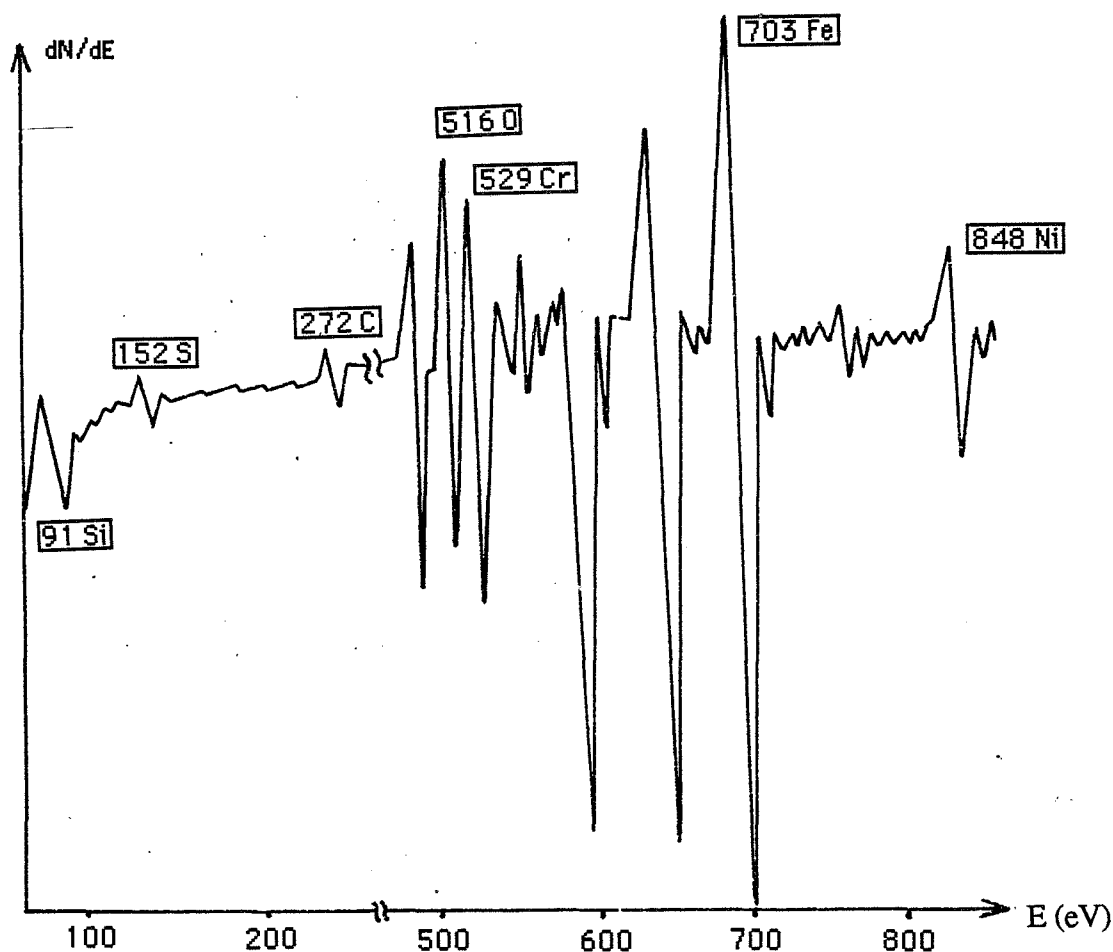


Fig. II.11. Exemple du spectre Auger enregistré sur la face de rupture intergranulaire de l'acier 17-13-03Si hyperefforté

**Tableau II.3. Spectrométrie Auger****Energies des pics et coefficients de sensibilité**

	Fe	Cr	Ni	Si	C	S	P
E (eV)	703	529	848	91	272	152	120
s <sub>i</sub>	0,20	0,35	0,27	0,35	0,20	0,85	0,55

### 6.5.3. Analyse des spectres Auger

L'épaisseur de couche analysée par la spectrométrie Auger varie entre 0,5 et 2 nm. Il en résulte que l'analyse concerne plusieurs couches atomiques, ce qui est à l'origine de difficultés considérables dans la quantification des résultats, en particulier lorsque la composition de la surface de rupture est modifiée par la présence d'atomes ségrégués.

L'utilisation des méthodes de quantification simples, comme celle de Palmberg (Davis et coll., 1976), se limite à des systèmes, où toutes les couches atomiques analysées ont les mêmes compositions chimiques. Rappelons que, dans la méthode de Palmberg, la concentration en élément A dans un système A,B,...,N s'exprime par la formule suivante :

$$c_A = \frac{\frac{H_A}{s_A}}{\sum_i \frac{H_i}{s_i}} \quad (\text{II.4})$$

avec :  $H_i$  = les hauteurs des pics Auger des éléments analysés ;

et  $s_i$  = coefficients de sensibilité, d'origine expérimentale, qui traduisent, pour une énergie d'électrons primaires donnée, le rendement en électrons Auger d'une transition donnée.

Les valeurs des coefficients de sensibilité pour les éléments analysés sont résumées dans le tableau II.3 (d'après Davis et coll. (1976)).

Les coefficients  $s_i$  sont liés aux coefficients de rendement  $\alpha_i$  et d'atténuation  $k_i$  par la relation suivante:

$$s_i = \frac{\alpha_i}{1 - k_i} \quad (\text{II.5})$$

Le rapport des signaux Auger d'énergies choisies peut être calculé en fonction du nombre  $n$  d'atomes dans chaque couche atomique  $q$  à partir de la surface analysée. Ainsi, pour un système binaire A-B nous avons :

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \cdot \frac{\sum_{q=1}^L n_q^A (k_A)^{q-1}}{\sum_{q=1}^L n_q^B (k_B)^{q-1}} \quad (\text{II.7})$$

L'utilisation de cette équation pour l'analyse de la ségrégation du silicium dans les aciers inoxydables est difficile en raison de la complexité du système. En particulier, les spectres Auger (Fig. II.11) présentent, à côté des pics Fe, Cr, Ni et Si, les pics C, S et O<sub>2</sub>.

L'analyse de l'évolution du pic O<sub>2</sub> avec le temps de maintien des échantillons dans la colonne du spectromètre a permis d'attribuer la présence d'oxygène à la contamination de la surface fracturée. Par conséquent, ce pic n'est pas pris en compte dans les calculs.

La forme des pics C suggère la présence du carbone sous la forme des précipités (carbures). Les hauteurs relatives de ces pics sont approximativement les mêmes dans tous les échantillons analysés, quel que soit le traitement thermique appliqué. Nous avons constaté, en utilisant la microanalyse à sélection d'énergie, que les précipités en question se caractérisaient par une très forte teneur en chrome, tandis que la teneur en silicium était au-dessous du seuil de détection. Pour cette raison, nous pensons que le fait de négliger les pics C dans notre analyse n'entraîne qu'une faible erreur systématique, insignifiante du point de vue de notre objectif principal qui est la comparaison des niveaux de ségrégation du silicium dans les différents échantillons.

Quant au pic S, sa hauteur relative est très faible et correspond, d'après la méthode de Palmberg, à une concentration qui n'excède pas 1% atomique.

L'analyse, selon la méthode de Palmberg, des pics relatifs au fer, chrome et nickel a montré que dans tous les cas étudiés la proportion de ces trois éléments était approximativement identique à celle observée dans le volume. La présence de la ségrégation intergranulaire de l'un des éléments majeurs pouvant ainsi être écartée, nous avons procédé à l'analyse de la ségrégation du silicium en comparant les hauteurs des pics relatifs au silicium et au fer en utilisant l'équation (II.7).

Nous avons donc adopté l'hypothèse que le silicium soit le seul élément ségrégeant dans le système Fe-Cr-Ni-Si et que la ségrégation de cet élément modifie la composition chimique d'une couche atomique seulement.

Ainsi :

$$\frac{H_{Si}}{H_{Fe}} = \frac{\alpha_{Si}}{\alpha_{Fe}} \cdot \frac{c_1^{Si} + \sum_{q=2}^{\infty} c_v^{Si} \cdot k_{Fe}^{q-1}}{c_1^{Fe} + \sum_{q=2}^{\infty} c_v^{Fe} \cdot k_{Fe}^{q-1}} = \frac{\alpha_{Si}}{\alpha_{Fe}} \cdot \frac{c_1^{Si} + c_v^{Si} \cdot \frac{k_{Si}}{1 - k_{Si}}}{c_1^{Fe} + c_v^{Fe} \cdot \frac{k_{Fe}}{1 - k_{Fe}}} \quad (II.8)$$

avec :

$$c_1^{Fe} = c_v^{Fe} (1 - c_1^{Si})$$

et :

$$c_j^{Si} = 2 \cdot c_1^{Si} \quad (II.9)$$

Dans les équations (II.8) et (II.9), les  $c_i$  sont les fractions atomiques du silicium et des éléments de la matrice dans les couches successives. Le facteur 2 dans résulte de l'hypothèse que le nombre des atomes de l'espèce ségrégeante présents sur chaque face de rupture soit égal à la moitié des atomes dans le joint.

Nous insistons sur le caractère approximatif de notre démarche. Il nous semble néanmoins que, malgré les nombreuses hypothèses simplificatrices, les résultats obtenus peuvent indiquer l'ordre de grandeur de la concentration intergranulaire du silicium. En plus, nous pensons que la méthode proposée soit suffisante pour une comparaison des niveaux de ségrégation dans les échantillons présentant la même proportion des concentrations en fer, chrome et nickel, mais des teneurs en silicium pouvant varier entre 0 et 2% atomiques.



CHAPITRE III  
**CORROSION GENERALISEE**



## **1. TEST HUEY DANS L'ACIDE NITRIQUE 14,4N (65%) A EBULLITION**

- 1.1. Courbes potentiostatiques de polarisation**
- 1.2. Evolution du potentiel de corrosion libre en fonction du temps**
- 1.3. Vitesse de dissolution générale des aciers - relation avec la composition et la valeur de potentiel de corrosion**

## **2. DISSOLUTION GENERALE DANS LA SOLUTION $H_2SO_4$ 2N A POTENTIEL CONTROLE - ANALYSE A L'AIDE DES COURBES DE POLARISATION**

- 2.1. Relation entre le courant anodique et la vitesse de dissolution des aciers dans le domaine transpassif**
- 2.2. Courbes de polarisation - influence de la composition chimique**
  - 2.2.1. Alliages polycristallins**
  - 2.2.2. Echantillons bicristallins**
- 2.3. Influence de la température et du temps de traitement thermique sur les courbes de polarisation**

## **3. DISCUSSION**





## 1. TEST HUEY DANS L'ACIDE NITRIQUE 14,4 N (65%) A EBULLITION

*Dans les usines de traitement chimique des combustibles nucléaires, les aciers inoxydables peuvent se trouver en contact avec des solutions concentrées d'acide nitrique (60 - 70%), à des températures élevées. Il semble donc que le test Huey, effectué dans une solution 14,4 N (65%) d'acide nitrique à ébullition (120°C), permette de simuler de façon satisfaisante les conditions réelles d'utilisation des aciers. Cependant, dans la plupart des études portant sur le comportement d'aciers inoxydables dans les conditions transpassives, la solution utilisée est celle à 28%  $\text{HNO}_3$  (5N) avec des additions de chrome hexavalent, qui augment l'agressivité du milieu (p.ex.: Armijo, 1968; Désestret et coll., 1982). Dans ces conditions, les aciers contenant entre 0 et 1% Si subissent une forte corrosion intergranulaire qui se traduit par des pertes de poids très élevées par rapport aux nuances qui ne présentent aucune dissolution localisée. Dans les milieux moins agressifs, dans lesquels aucune corrosion localisée n'est observée, par exemple 28%  $\text{HNO}_3$  à ébullition, le silicium augmente la vitesse de la dissolution générale (Désestret et coll., 1982).*

*L'interprétation des résultats des tests de corrosion dans les solutions d'acide nitrique est difficile parce que ni le potentiel électrochimique des aciers ni son évolution en fonction du temps ne sont habituellement mesurés. Il semble donc nécessaire, pour déterminer le rôle du silicium sur le processus de dissolution générale, d'effectuer des mesures systématiques de potentiel pendant les tests de corrosion dans  $\text{HNO}_3$ , afin de trouver des relations entre la vitesse de corrosion et les paramètres électrochimiques qui caractérisent ce processus.*

*Cette démarche est d'autant plus justifiée qu'il n'existe aucune étude systématique sur le rôle du silicium dans la corrosion d'aciers inoxydables austénitiques dans les conditions prévues par la norme ASTM A262, c'est-à-dire dans une solution de 65% (14,4 N) d'acide nitrique à ébullition.*

### 1.1. Courbes potentiostatiques de polarisation

Le dispositif expérimental utilisé pour l'enregistrement des courbes de polarisation dans l'acide nitrique a été décrit dans le chapitre II. Dans cette étude nous nous sommes limités à une analyse des courbes dans le domaine des potentiels compris entre 400 et 1200 mV/ECS (0 - 800 mV/ $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ), qui couvre une partie du domaine passif et le début de transpassivité. La technique potentiostatique d'enregistrement a été choisie afin d'éviter des perturbations pouvant apparaître lors de l'enregistrement potentiodynamique, même à des vitesses de balayage en potentiel faibles (Désestret, communication personnelle). Les échantillons sont portés à l'aide du potentiostat à

400 mV/ECS et maintenus pendant environ 30 minutes afin de stabiliser le courant. L'opération est répétée tous les 50 mV. L'enregistrement des courbes est effectué à la température d'ébullition (120°C).

Dans la figure III.1 nous présentons les résultats obtenus sur les nuances hypereutectées à l'eau après un maintien de 24 heures à la température de 1200°C. Nous avons retrouvé le résultat classique selon lequel les branches anodiques des courbes intensité-potentiel sont déplacées vers les potentiels plus faibles, au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente. Ce résultat est particulièrement net pour l'acier contenant 4% Si, tandis que les courbes qui caractérisent les aciers à 0 et 1% Si sont presque identiques.

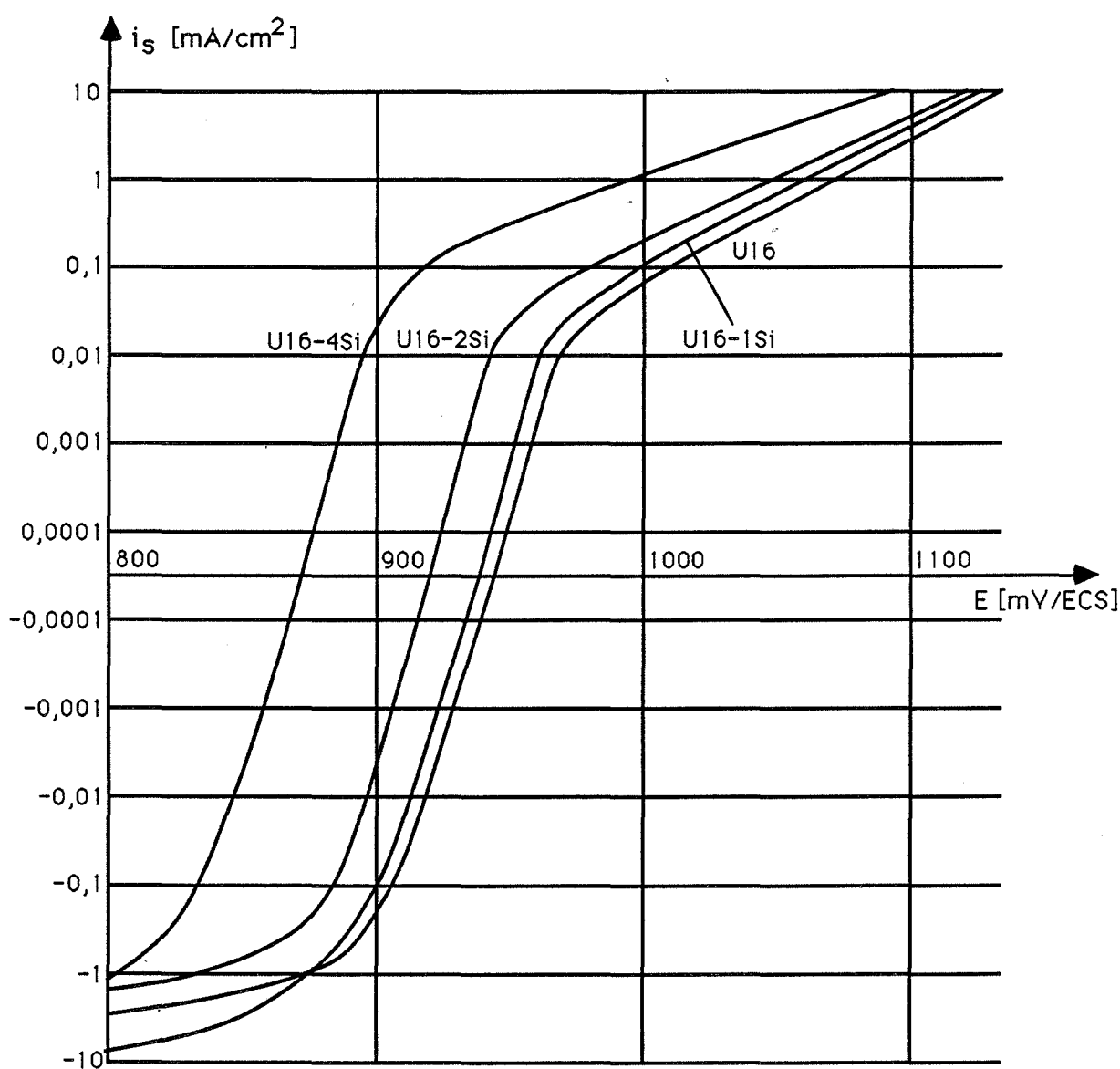


Fig. III.1. Courbes potentiostatiques de polarisation des aciers U16-(0.2 à 4)Si dans l'acide nitrique 14,4N à ébullition

Dans le domaine de potentiels compris entre 950 et 1100 mV environ, la relation  $\ln i_s = f(V)$  est approximativement linéaire. Les pentes des droites sont, à l'erreur de mesure près, identiques pour les nuances contenant entre 0 et 2% Si, tandis que la droite relative à l'acier U16-4Si a une pente moins élevée que les précédentes.

## 1.2. Evolution du potentiel de corrosion libre en fonction du temps

La figure III.2 montre les variations du potentiel électrochimique en fonction du temps, relatives aux nuances hypereutectées (1200°C / eau). Toutes les courbes présentent une branche ascendante correspondant à la période de chauffage de la solution à partir de la température ambiante jusqu'à ébullition (une heure environ) et liée à la modification des conditions électrochimiques provoquée par le dégazage de l'acide.

Le potentiel atteint sa valeur maximale soit immédiatement après ébullition soit dans les premières heures qui la suivent. Dans tous les cas étudiés, nous avons observé une diminution du potentiel au cours de l'essai. Cette évolution du potentiel se prolonge lorsque l'essai suivant de corrosion est effectué sans renouvellement de la solution, ce qui prouve que la modification des paramètres du milieu en est essentiellement responsable.

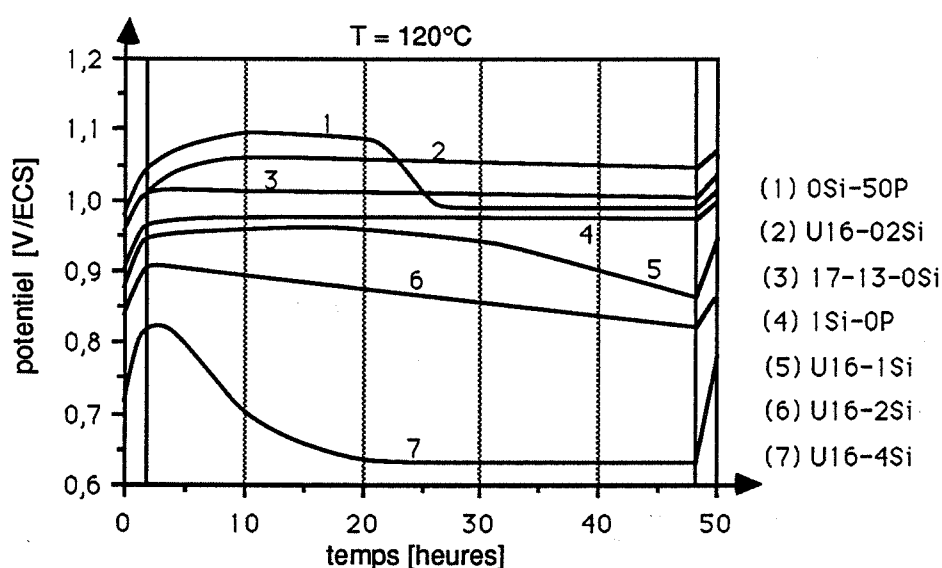


Fig. III.2. Evolution du potentiel électrochimique des échantillons d'aciers inoxydables hypereutectés en fonction de la durée de maintien dans  $\text{HNO}_3/14,4\text{N}$  à ébullition

La dispersion des résultats relatifs aux nuances différentes est relativement importante (Fig.III.3). Il est néanmoins possible de constater que l'acier U16-4Si se caractérise par un potentiel de corrosion libre nettement inférieur à ceux relatifs aux aciers dont la teneur en silicium ne dépasse pas 2%.

Les essais successifs effectués sur les mêmes échantillons dans des conditions identiques montrent que les résultats obtenus sont très peu reproductibles. Par ailleurs, le potentiel d'oxydoréduction de la solution, approximativement constant en fonction du temps ( $1160 \pm 40$  mV/ECS) est identique lors de tous les essais.

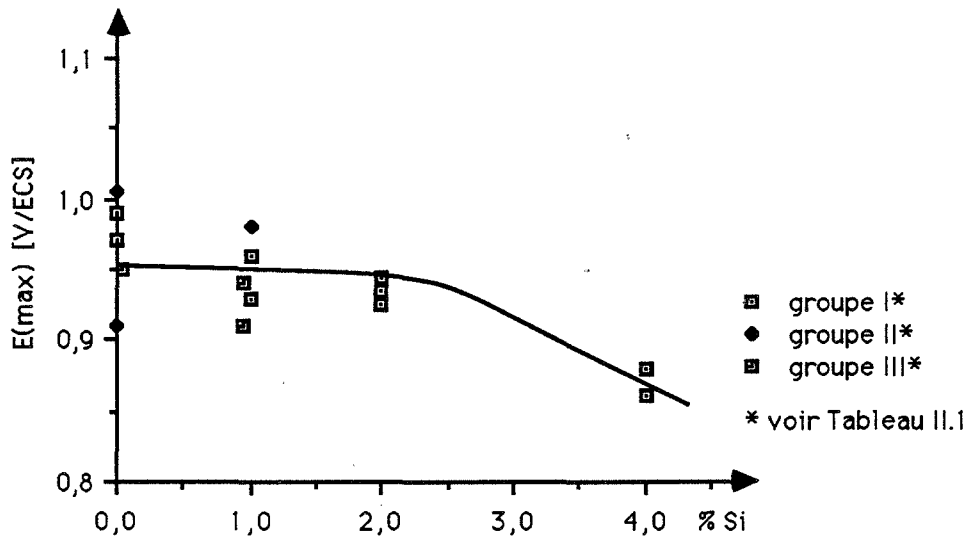


Fig. III.3. Variation de la valeur maximale du potentiel électrochimique lors du test Huey en fonction de la teneur en silicium de l'acier dans l'état hypereutecté

Le potentiel de l'échantillon augmente toujours au cours du refroidissement de la solution à la fin de la période de 48 heures, même si l'agitation du milieu est assurée. Cette augmentation du potentiel (entre 50 et 150 mV), est d'autant plus forte que sa diminution pendant l'essai était plus importante. Si la solution d'acide nitrique n'est pas renouvelée après une période de 48 heures, le chauffage pendant la période suivante donne lieu à une diminution du potentiel jusqu'à la valeur enregistrée à la fin de la première période.

En raison d'une forte dispersion des résultats, il est très difficile d'estimer l'influence de traitement thermique sur l'évolution du potentiel lors du test Huey. Il semble néanmoins que les aciers qui ont subi le traitement thermique de "trempe lente" présentent des valeurs de potentiel légèrement supérieures à celles qui caractérisent les mêmes nuances hypereutectées (Fig. III.4). Cette modification du potentiel est accompagnée d'une augmentation de la vitesse de dissolution

générale. Au contraire, nous n'avons obtenu aucun résultat significatif permettant de constater une différence entre les nuances hypereutectiques et sensibilisées pendant une heure à la température de 750°C.

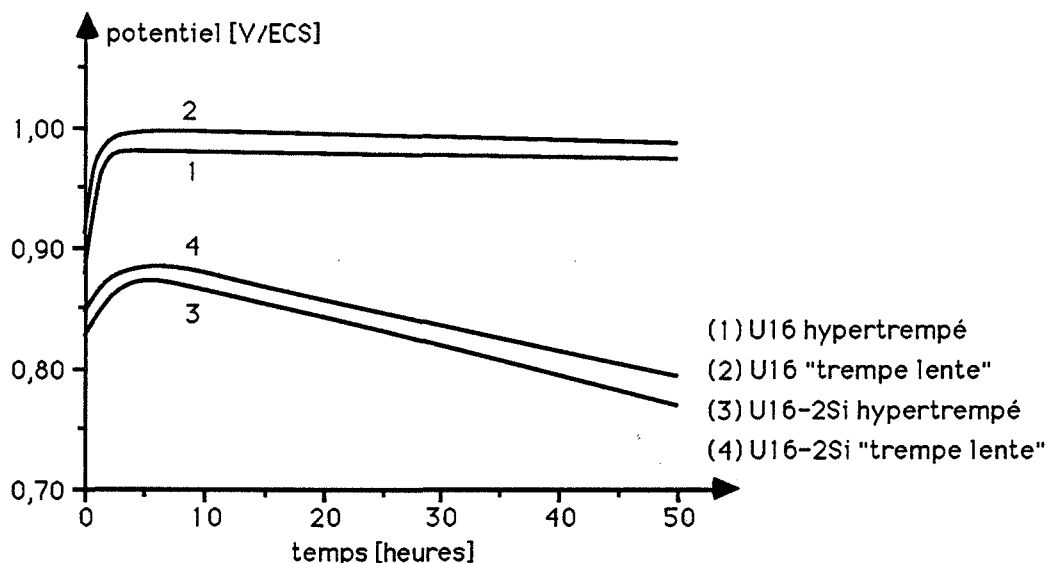
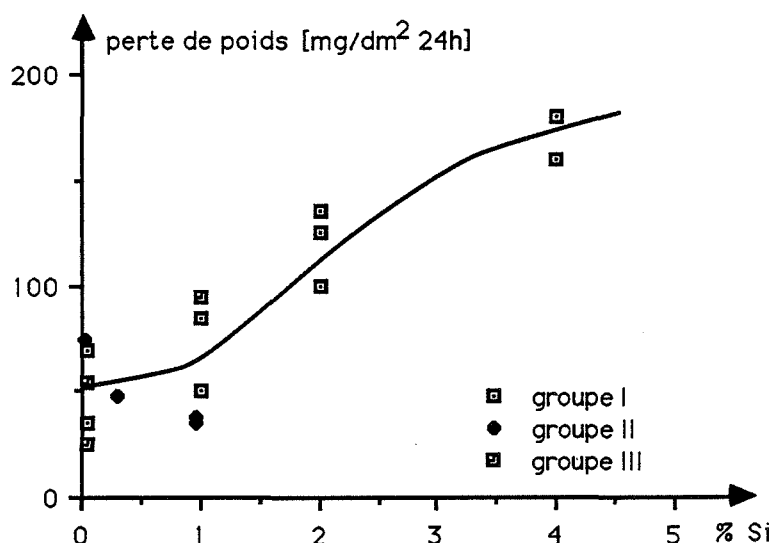


Fig. III.4. Influence du traitement thermique de "trempe lente" sur le potentiel électrochimique des aciers lors du test Huey

### 1.3. Dissolution générale en fonction de la composition des aciers et du potentiel de corrosion

Dans le test Huey, la perte de poids des échantillons mesurée après 5 essais de 48 heures dans la solution d'acide nitrique à ébullition, est utilisée comme critère unique de l'estimation de la vitesse de corrosion. L'utilité de ce critère dépend largement de la nature de l'attaque ayant lieu sur le matériau testé. Lorsque le métal subit une forte corrosion intergranulaire (par exemple les aciers austénitiques à 1% Si dans  $\text{HNO}_3$  5N + Cr VI), la diminution de poids qui en résulte peut être nettement plus importante que celle provoquée par la dissolution généralisée. Dans un tel cas (Chapitre I), la perte de poids dans le test Huey est même utilisée comme critère de l'intensité de l'attaque intergranulaire.

Comme plusieurs des aciers étudiés subissent une attaque intergranulaire, il est donc nécessaire de déterminer si la perte de poids correspondante peut perturber de façon importante les résultats des mesures de vitesse de dissolution générale. Le calcul effectué pour l'acier U16-1Si a montré que dans le milieu utilisé la contribution "intergranulaire" dans la perte de poids totale ne dépasse pas 1%, elle peut donc être négligée.



*Fig. III.5. Relation entre la vitesse de dissolution générale lors du test Huey et la teneur en Si de l'acier dans l'état hypereutecté*

La figure III.5 montre les résultats des mesures de pertes de poids effectuées après une période de 48 heures, en fonction de la teneur en silicium des aciers. Malgré une forte dispersion des résultats, nous pouvons constater une nette augmentation de la vitesse de dissolution générale pour les nuances dont la teneur en silicium dépasse 1%. Au contraire, les valeurs moyennes de pertes de poids sont approximativement identiques pour les aciers contenant entre 0 et 1% Si. Notons également que la présence du carbone (jusqu'à 200  $\mu\text{g/g}$ ) et du phosphore (jusqu'à 150  $\mu\text{g/g}$ ) n'a pratiquement aucune influence sur la vitesse de corrosion, ni à l'état hypereutecté (Fig.III.5), ni après le traitement à basse température.

En raison d'une très rapide variation de la densité de courant anodique en fonction du potentiel électrochimique dans le domaine transpassif (Fig.III.1) et de la décroissance du potentiel au cours du temps, nous suggérons que la vitesse de dissolution générale peut être caractérisée approximativement par la valeur maximale du potentiel au cours du test Huey. En effet, à ce potentiel la vitesse de corrosion est maximale et l'essentiel de la perte de masse se situe à ce potentiel. Cette corrélation n'a de sens que pour les alliages dont les courbes intensité-potential sont quasi identiques dans le domaine des potentiels concerné. C'est le cas des aciers étudiés, entre 0 et 1% Si.

Les résultats résumés dans la figure III.6 montrent que l'accord entre ces deux grandeurs est très satisfaisant pour toutes les nuances contenant entre 0 et 1% Si, ayant subi le traitement thermique d'hypereutecté à l'eau à partir de la température de 1200°C.

L'utilité du paramètre  $E_{\max}$  est également prouvée par les résultats des tests de corrosion dans  $\text{HNO}_3$  14,4N à un potentiel fixé à 1100 mV/ECS pendant 2 heures (Fig.III.6). En effet les vitesses de dissolution générale des échantillons soumis à ces tests, correspondent à peu près à celles que l'on pourrait observer lors d'une test de corrosion libre dans le même milieu, avec un maximum de potentiel de 1100 mV.

Nous pouvons donc constater que les différences entre les vitesses de corrosion générale sont bien dues aux variations de potentiel électrochimique d'un échantillon à l'autre, du moins pour les alliages dont les courbes intensité - potentiel dans le domaine transpassif sont approximativement identiques.

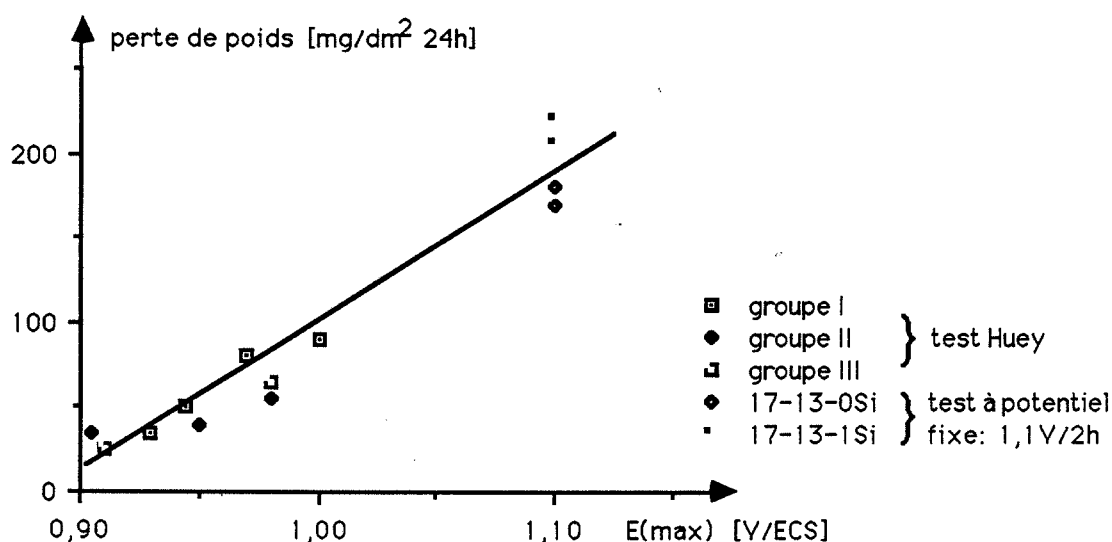


Fig. III.6. Relation entre le potentiel maximal enregistré lors de tests dans l'acide nitrique 14,4N et la vitesse de dissolution générale des aciers hypereutectés contenant entre 0 et 1% Si

## 2. DISSOLUTION GENERALE DANS LA SOLUTION $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2N A POTENTIEL CONTROLE - ANALYSE A L'AIDE DES COURBES DE POLARISATION

### 2.1. Relation entre le courant anodique et la vitesse de dissolution dans le domaine transpassif

Toutes les courbes de polarisation présentées dans ce paragraphe ont été enregistrées à l'aide du dispositif expérimental décrit au chapitre II. L'enregistrement commence au potentiel égal à 0 mV/ $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (400 mV/ECS). Les éprouvettes sont maintenues à ce potentiel pendant un quart d'heure afin de stabiliser la valeur de courant. La température des essais, identique pour tous les échantillons, est égale à 25°C. Sa stabilité est assurée à l'aide du dispositif décrit au



chapitre II. Nous avons appliqué la technique d'enregistrement à variation constante en potentiel, beaucoup plus rapide que la méthode potentiostatique proprement dite. Il a par ailleurs été démontré (Désestret, 1964), que les deux méthodes donnent des résultats comparables, à condition que la vitesse de balayage en potentiel ne soit pas trop élevée.

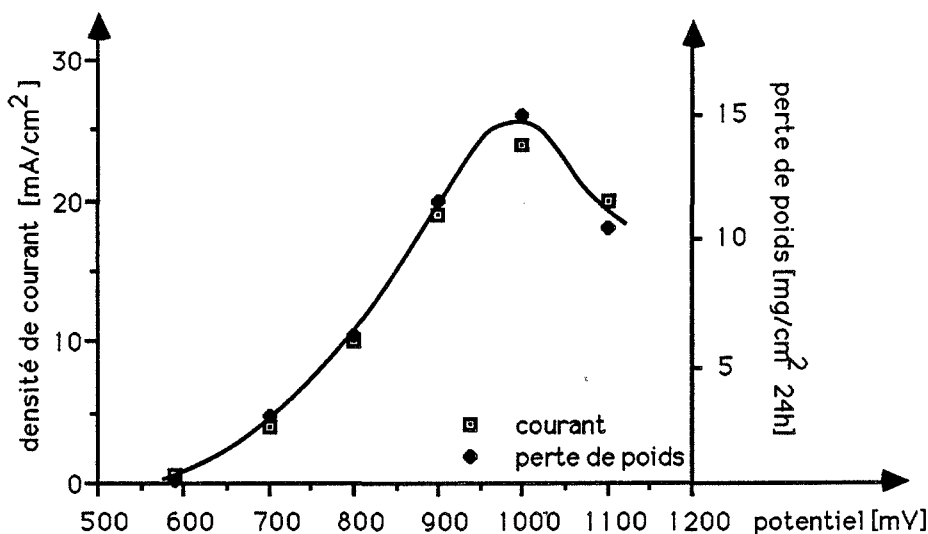


Fig.III.7. Densité de courant anodique et perte de poids au cours de tests potentiostatiques de corrosion dans  $H_2SO_4$  12N - acier U16-1Si hyperefforté

Dans notre étude, nous avons appliqué la vitesse de 4V/h. En effet, une expérience préliminaire a montré que les résultats obtenus dans ces conditions sont pratiquement identiques à ceux obtenus avec la technique potentiostatique. En particulier, les pentes des droites sont identiques pour les enregistrements potentiostatique et potentiocinétique à 4V/h. Le domaine des potentiels où la relation linéaire entre  $\ln i_s$  et  $V$  est satisfaite, devient de plus en plus étroit lorsque la vitesse de balayage en potentiel augmente. Or, pour la vitesse de 4V/h, la limite supérieure de ce domaine, égale approximativement à 650 mV, est identique à celle obtenue avec la technique potentiostatique d'enregistrement.

Le domaine inférieur des potentiels transpassifs est particulièrement intéressant du point de vue de la pratique industrielle. Les aciers utilisés dans les installations de traitement chimique des combustibles nucléaires risquent de se situer à des potentiels électrochimiques dépassant très légèrement ceux qui caractérisent le domaine passif. Pour cette raison nous allons prêter une attention particulière aux phénomènes ayant lieu dans cette zone de potentiels.

Au contraire, les phénomènes observés aux potentiels élevés, correspondant au domaine de passivité secondaire, ne présentent pas d'intérêt particulier pour notre étude. Pour cette raison

nous nous limiterons par la suite à signaler l'influence des différents paramètres caractérisant les alliages étudiés sur les courbes de polarisation dans ce domaine.

Les résultats des essais potentiostatiques de corrosion effectués sur les aciers U16-1Si et 17-13-0Si, résumés sur la figure III.7, montrent que les variations des densités de courant dans le domaine transpassif sont parallèles aux variations des vitesses de dissolution. Il est donc justifié, dans le cas des alliages étudiés, de considérer le courant anodique dans le domaine transpassif comme étant le courant de dissolution.

## 2.2. Courbes de polarisation - influence de la composition chimique

### 2.2.1. Alliages polycristallins

Les figures III.8 à 10 montrent les courbes de polarisation des trois groupes d'alliages polycristallins (Tableau II.1). Tous les échantillons ont subi un traitement thermique d'hypertrempe après un maintien de 24 heures à 1200°C, sous atmosphère protectrice d'argon.

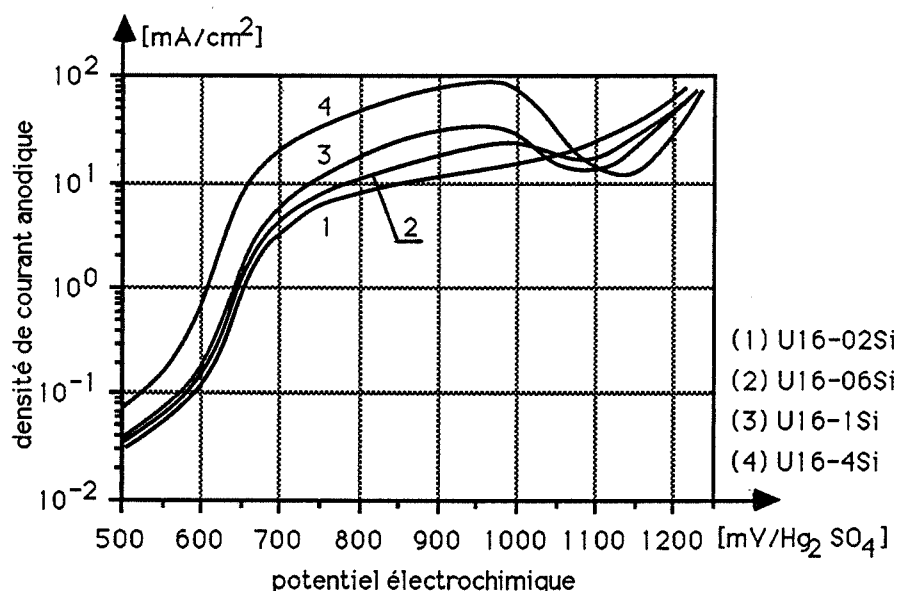


Fig. III.8. Courbes potentiostatiques de polarisation des aciers du groupe I (Tableau II.1) dans  $H_2SO_4$  12N

La zone de variation linéaire du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel est relativement étroite dans tous les alliages étudiés : elle s'étend de 500-550 à 650-700 mV/ $Hg_2SO_4$ . Dans chaque groupe d'aciers, les pentes des droites sont identiques, quelle que soit

la teneur en silicium. Toutefois, les droites sont décalées vers les potentiels plus faibles au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente, particulièrement pour la nuance contenant 4% Si. En conséquence, à potentiel fixe, les densités de courants sont d'autant plus fortes que les teneurs en silicium sont plus élevées. Si l'équation des droites est la suivante (Chapitre I) :

$$i = i_0 \exp \frac{1}{\beta} (V - V_0)$$

l'influence du silicium se traduit par la modification du terme préexponentiel et/ou de la surtension  $V - V_0$ . Par contre, la constante de Tafel  $1/\beta$  est, à l'erreur de mesure près, indépendante de la teneur en silicium. L'égalité des pentes entre les aciers de pureté industrielle (Fig.III.8) et les alliages ultra-purs (Fig.III.10) montre également que le carbone (jusqu'à 200  $\mu\text{g/g}$ ) et le phosphore (jusqu'à 150  $\mu\text{g/g}$ ) ne modifient pas les courbes de polarisation dans le domaine inférieur des potentiels transpassifs.

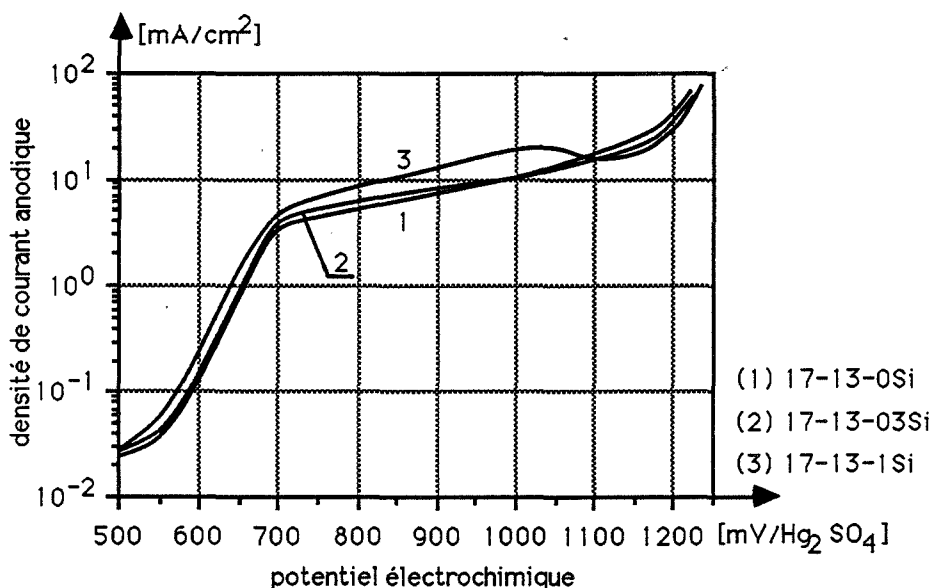


Fig. III.9. Courbes potentiostatiques de polarisation des aciers du groupe II (Tableau II.1) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12N

Les courbes de polarisation des aciers contenant 0,65%Si et plus présentent un minimum net de passivité secondaire. L'importance du phénomène de passivité secondaire, mesurée soit comme différence (Désestret, 1964), soit comme rapport des densités de courant au maximum et au minimum de passivité secondaire augmente avec la teneur en silicium. L'analyse des figures III.8 à 10 montre cependant que la hauteur du pic de la passivité secondaire n'est pas identique dans les aciers U16 1Si, 17-13-1Si et 0P 1Si, tous contenant 1% Si en masse environ. Or,

l'intensité de la passivité secondaire est influencée par la présence de plusieurs éléments d'alliage, tels que le chrome, le nickel et le carbone. Tous ces éléments provoquent en même temps une augmentation des densités des courants transpassifs et de l'importance de la passivité secondaire (Chapitre I). La courbe correspondant à l'acier 17-13-1Si présente un pic de passivité secondaire nettement moins important que les deux autres (Fig.III.9). Les différences de teneurs en chrome entre les aciers étudiés semblent être à l'origine des variations observées, d'autant plus que le chrome, dans le domaine des concentrations entre 15 et 18 % en masse, provoque une amplification nette du phénomène de la passivité secondaire (Désestret, 1964).

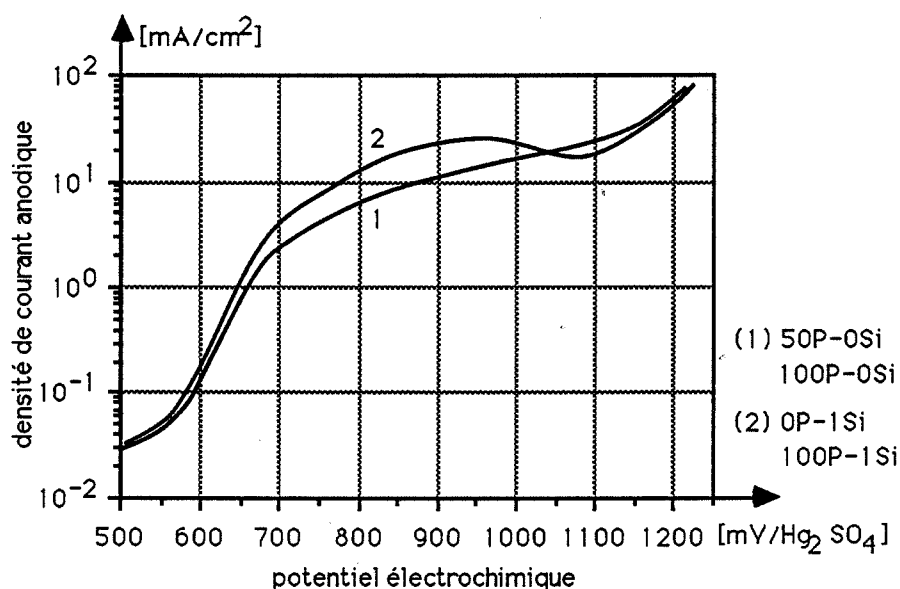


Fig. III.10. Courbes potentiostatiques de polarisation des aciers du groupe III (Tableau II.1) dans  $H_2SO_4$  2N

### 2.2.2. Echantillons bicristallins

La figure III.11 présente les courbes de polarisation enregistrées sur quelques échantillons bicristallins, ayant subi le traitement thermique d'hypertrempe à l'eau après un maintien de 24 heures à 1200°C. Les différences de compositions entre les échantillons bicristallins étant relativement importantes (Tableau A.1 dans l'annexe), nous avons choisi pour cette démonstration les échantillons présentant des teneurs en chrome, nickel, silicium et carbone les plus variées possibles, afin de mieux visualiser leurs influences sur les courbes intensité-potentiel dans le domaine transpassif. Dans les échantillons choisis, les teneurs en chrome varient entre 14 et 19% et les teneurs en nickel - entre 12,5 et 15,5 %.

Nous avons observé des différences très importantes dans les courbes de polarisation en fonction de la composition. Ces différences concernent non seulement les différents bicristaux, mais aussi les échantillons provenant d'un même bicristal en fonction de leur emplacement (distance à partir du germe). Les courbes de polarisation relatives aux échantillons prélevés près du germe se situent toujours au-dessous de celles concernant les parties des bicristaux proche de la queue. Comme les teneurs en chrome et en nickel augmentent en fonction de la distance du germe (Chapitre II et Tableau A.1), il apparaît, conformément aux données bibliographiques présentées au chapitre I, que les modifications des concentrations en ces éléments sont effectivement à l'origine des différences entre les courbes de polarisation.

Dans chaque bicristal, la pente des droites  $\ln i_s = f(V)$  diminue au fur et à mesure que la distance à partir du germe augmente, c'est-à-dire lorsque la teneur en chrome augmente. Ce résultat est conforme aux données bibliographiques présentées dans le chapitre I.

La passivité secondaire n'apparaît que pour certains échantillons, sans qu'il soit possible de dégager une règle simple. Même pour les bicristaux dont les teneurs en silicium sont proches de 1%, nous avons observé les courbes ne présentant aucun minimum de passivité secondaire (Fig.III.11).

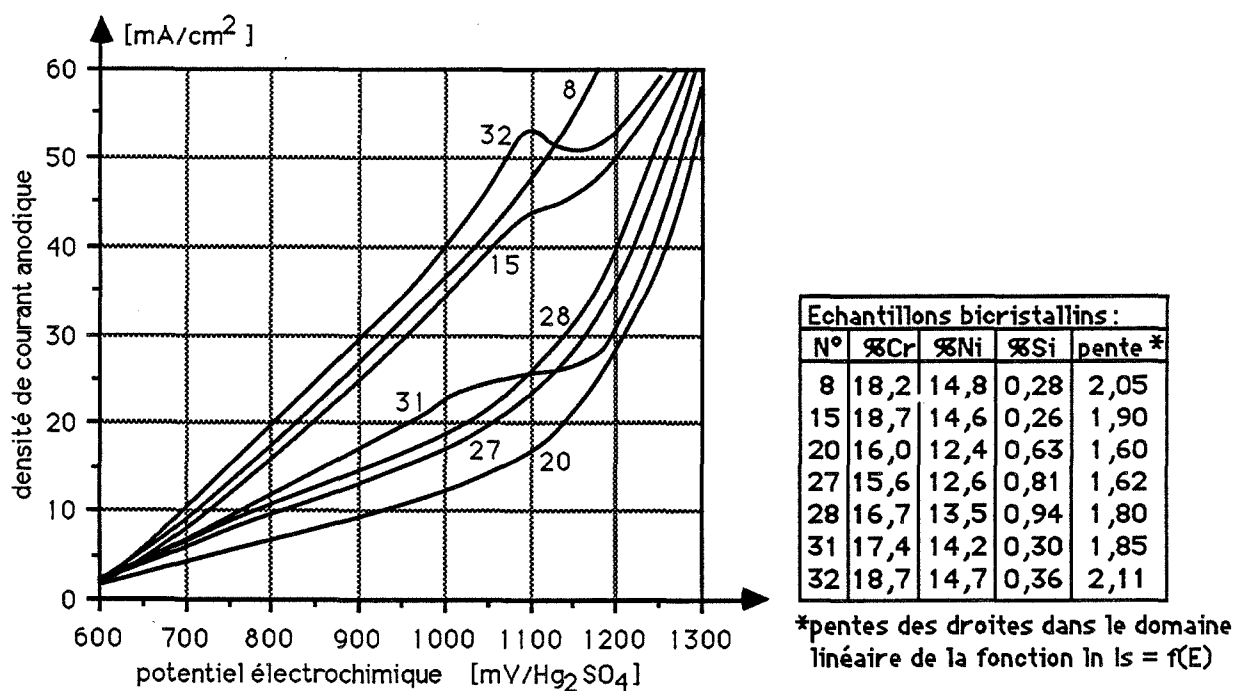


Fig. III.11. Courbes potentiostatiques de polarisation des échantillons bicristallins dans  $H_2SO_4$  12N

### 2.3. Influence de la température et du temps de traitement thermique sur les courbes de polarisation

Nous n'avons constaté aucune modification des courbes intensité-potentiel dans la partie inférieure des potentiels transpassifs, en fonction de la durée de maintien à la température de 1200°C précédant l'hypertrempe, quel que soit la composition chimique des alliages étudiés. Au contraire, tous les aciers modifient leurs comportements dans la zone des potentiels proches de la passivité secondaire. Le pic de passivité secondaire diminue nettement entre 1/2 et 24 heures de maintien à 1200°C. Lorsque l'on prolonge le maintien à cette température jusqu'à 48 heures, le pic devient de nouveau plus important. Ce phénomène est illustré sur la figure III.12 pour l'acier 17Cr-13Ni-1Si. Dans le cas des courbes de polarisation sans pic de passivité secondaire, l'influence du traitement thermique se traduit par une augmentation ou une diminution des densités de courants anodiques dans le même domaine de potentiels, mais les différences entre les courbes sont très faibles.

Le traitement thermique à des températures comprises entre 650 et 850°C, consécutif à l'hypertrempe (24h/1200°C), conduit, dans tous les cas étudiés soit à une augmentation des densités de courant dans le domaine transpassif, soit à l'amplification du phénomène de passivité secondaire. Le même phénomène a été observé sur les échantillons bicristallins. De même que pour le traitement à la température de 1200°C, les densités de courant (ou les pentes des droites  $\ln i_s = f(V)$ ) dans la zone inférieure des potentiels transpassifs, ne sont pas modifiées par ce type de traitement thermique, à la sensibilité de mesure près.

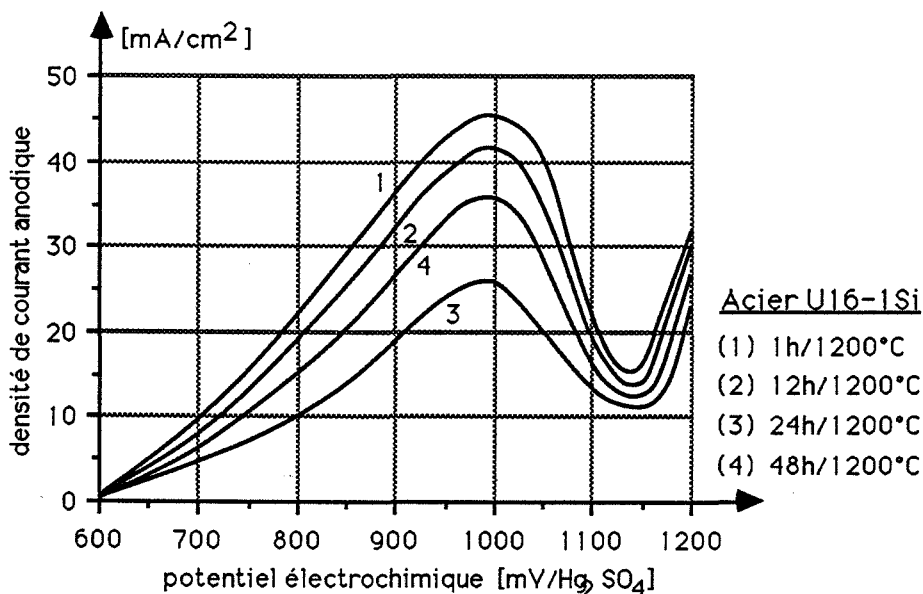


Fig.II.12. Influence de la durée du traitement thermique à 1200°C sur l'intensité de passivité secondaire dans l'acier U16-1Si

### 3. DISCUSSION

En ce qui concerne les vitesses de l'attaque généralisée, les **essais de corrosion libre dans l'acide nitrique 14,4N à ébullition (test Huey)** ont abouti à des résultats de même ordre de grandeur que ceux constatés dans la pratique industrielle sur l'acier inoxydable URANUS 16 (Désestret et coll.,1982).

La vitesse de dissolution est égale, en moyenne, à  $50 \text{ mg/dm}^2/\text{jour}$ , pour les aciers contenant entre 0 et 1% Si. Conformément aux données bibliographiques, les nuances dont les teneurs en silicium dépassent 2% en masse subissent une dissolution plus rapide, bien que le potentiel électrochimique qui caractérise le processus soit nettement plus faible. Ce phénomène peut être expliqué par les modifications que subissent les courbes intensité-potentiel de ces aciers en fonction de la teneur en silicium (Fig.III.1). Les branches anodiques des courbes sont décalées vers les potentiels plus faibles. A potentiel identique, les densités des courants de dissolution des aciers contenant 2 et 4% Si sont donc plus élevées que celles des alliages contenant entre 0 et 1% Si en masse.

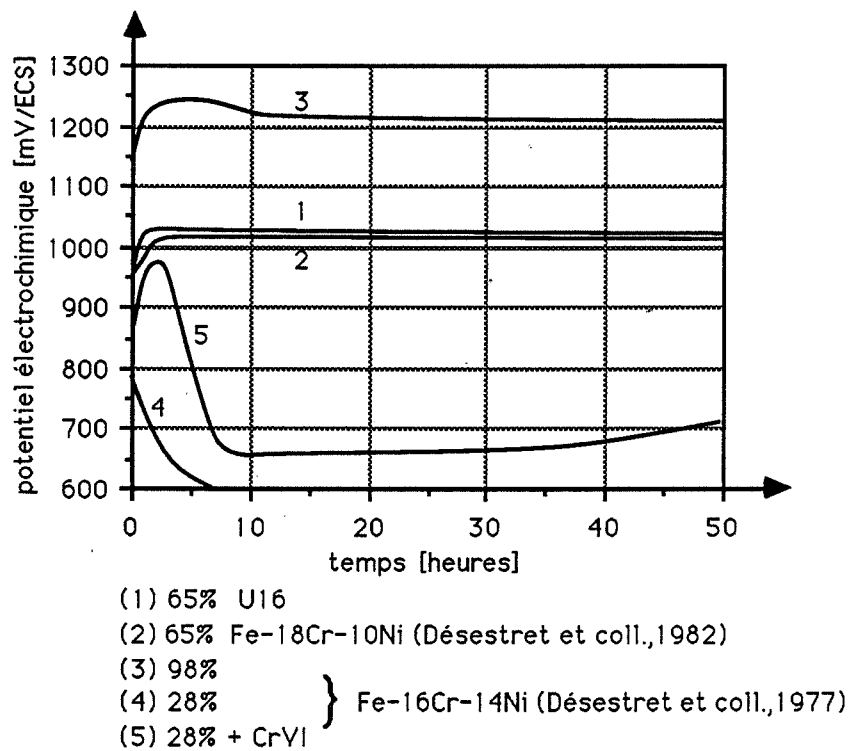
Notre étude n'a pas permis de constater des différences substantielles entre les vitesses de dissolution des aciers de pureté industrielle et les alliages ultra-purs à des teneurs en chrome et en nickel identiques.

La dispersion des mesures de potentiel lors du test Huey est assez importante ( $\pm 30\%$  par rapport à la valeur moyenne). Cette dispersion est pratiquement identique pour les différentes nuances contenant entre 0 et 1% Si. Les tests effectués dans la pratique industrielle (Désestret et coll.,1982) sur l'acier URANUS 16, donnent des résultats dont la dispersion est du même ordre de grandeur.

Les résultats obtenus (Fig.III.6) montrent une relation très étroite entre la valeur maximale du potentiel au cours du test de corrosion et la vitesse de dissolution générale. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on prend en compte la forme des courbes intensité-potentiel dans la zone transpassive et le caractère généralement décroissant des courbes potentiel-temps. Les différences de vitesses de dissolution sont donc dues à des variations du potentiel électrochimique du métal dans la solution. Ce résultat n'est valable que pour les nuances contenant entre 0 et 1% Si dont les courbes de polarisation sont quasi identiques.

L'évolution du potentiel observée en fonction du temps de maintien dans la solution nitrique, est sensiblement différente de celle enregistrée dans le laboratoire de la Société UNIREC sur les aciers du même type. La figure III.13 met en évidence le désaccord entre les

deux résultats. Désestret et coll. (1982) ont en effet observé systématiquement une forte chute du potentiel survenant dans la partie initiale du test, suivie d'une augmentation très lente, mais ayant lieu plutôt dans la zone des potentiels passifs. Une telle évolution du potentiel a été expliquée comme résultant d'un enrichissement de la solution en ions Cr VI, provenant de la dissolution du métal. Or, dans ce domaine de potentiels (Fig.III.1), les vitesses de dissolution sont tellement faibles, que l'enrichissement de la solution en Cr VI qui pourrait en résulter, semble négligeable. En outre, dans le cas d'échantillons qui ne présentent pas une telle chute de potentiel, les densités de courant de dissolution sont nettement plus importantes. L'enrichissement de la solution en CrVI serait donc beaucoup plus rapide.



*Fig.III.13. Evolution du potentiel lors de tests de corrosion libre dans les solutions d'acide nitrique*

On peut constater que la forme des courbes  $V=f(t)$  de notre étude, est pratiquement identique à celle trouvée par Désestret et coll.(1982) sur des aciers inoxydables du type 16Cr-14Ni testés dans des solutions 98% et 28% d'acide nitrique contenant du Cr VI (Fig.III.13).

Selon toute vraisemblance, la comparaison des valeurs du potentiel de corrosion mesurées dans les solutions nitriques de concentrations différentes, n'est pas suffisante pour tirer des conclusions sur les vitesses de dissolution générale. L'acier 16Cr-14Ni testé dans la solution  $\text{HNO}_3$  28% + CrVI se caractérise par un potentiel électrochimique quasi identique (Désestret et coll.,1982) à l'acier U16-02Si dans l'acide nitrique concentré (65%) - (Fig.III.13). De même, le



potentiel du platine dans les deux solutions, égal à 1160 mV/ECS, est identique dans les deux cas. Or, la vitesse de dissolution du premier acier est approximativement trois à quatre fois supérieure à celle du second. Nous avons également observé de fortes différences au niveau du comportement des aciers testés dans ces deux solutions vis-à-vis de la corrosion intergranulaire (Chapitre VI).

L'analyse des courbes intensité-potentiel dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4/2\text{N}$  a permis de retrouver le résultat classique qui concerne le rôle des additions de silicium. Le silicium provoque, comme dans le cas des solutions nitriques, un déplacement des branches anodiques des courbes de polarisation vers les potentiels plus bas. En même temps, les additions de cet élément amplifient le phénomène de passivité secondaire qui apparaît, dans les aciers étudiés, à partir de 0,6% en masse de silicium environ.

Cependant, notre étude a montré qu'afin de dégager le rôle du silicium il est indispensable de disposer d'échantillons dont les teneurs en chrome sont identiques. Même de très faibles déviations de la concentration en chrome provoquent des changements importants des courbes intensité-potentiel. D'après les données bibliographiques (Fig.I.2), cette influence du chrome est particulièrement forte dans le domaine des teneurs entre 15 et 19%. Le fait d'avoir disposé d'une quantité relativement importante d'échantillons bicristallins, dont les teneurs en chrome variaient dans le domaine intéressant, nous a permis (Fig.III.11) de mieux décrire l'influence du chrome sur les courbes de polarisation des aciers dans le domaine transpassif. Le chrome provoque donc à la fois une augmentation des densités des courants anodiques et une diminution des pentes des droites  $\ln i_s = f(V)$ , dans la zone inférieure des potentiels transpassifs.

Bien que nous ayons utilisé des échantillons bicristallins à teneurs en silicium variant entre 0 et 1% en masse, il n'a pas été possible de dégager le rôle de cet élément comme dans les matériaux polycristallins. Dans le cas présent, le silicium et, dans une moindre mesure le nickel, contribuent sans doute à la forte dispersion des résultats expérimentaux (Fig.III.11).

L'évolution des courbes de polarisation en fonction de la température et du temps de traitement thermique mérite une attention particulière. Par rapport à l'état brut de fabrication, correspondant à un refroidissement lent à partir de la température de solidification et à l'existence d'hétérogénéités de composition du métal, les maintiens à 1200°C conduisent à un déplacement des courbes intensité-potentiel dans le domaine transpassif vers les densités de courants plus basses. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le pic de passivité secondaire à l'état initial est plus important. Nous avons constaté que le minimum de densité de courant anodique (et celui du pic de passivité secondaire) est atteint après un maintien de 24 heures à 1200°C. Le

prolongement du traitement à 1200° ou l'application d'un traitement ultérieur à basse température (600-800°) conduisent à une nouvelle augmentation des densités de courant.

L'influence du traitement thermique à basse température sur les courbes intensité-potentiel est généralement expliquée comme résultant du passage du carbone de l'état dissout à celui de carbures. Selon Désestret (1964), le carbone en solution solide contribue à une augmentation des densités des courants transpassifs. Or, nous constatons que les densités des courants transpassifs augmentent en fonction de la durée de traitement à 700°C, malgré la diminution du pic de passivité secondaire.

Il semble donc que les modifications observées sur les courbes de polarisation (et, par conséquent celles des vitesses de dissolution générale à potentiel fixe), sont liées au processus d'homogénéisation du métal. Les résultats présentés dans le chapitre IV, montrent en effet que les ondulations de la surface attaquée, dues à des variations locales de composition, disparaissent complètement après le maintien de 24 heures à la température de 1200°C. Le phénomène de précipitation des carbures et de diminution de la teneur en carbone en solution solide qui en résulte, est sans doute insuffisant pour expliquer les modifications des courbes de polarisation. En effet, le traitement à 700°C appliqué à l'alliage ayant subi précédemment un maintien de 24 heures à 1200° provoque une augmentation des densités des courants et du pic de passivité secondaire. Or, notre hypothèse liée à l'homogénéisation de l'alliage ne permet pas d'expliquer la réaugmentation du pic de passivité secondaire lorsque le métal hypereutecté (après un maintien de 24 heures à 1200°C) est soumis à un recuit ultérieur soit à haute (1200°C), soit à basse (750°C) température.

La variation des pentes des droites  $\ln i_s = f(V)$ , dans le domaine inférieur des potentiels transpassifs, en fonction de la composition de l'alliage, est essentielle pour l'explication de l'évolution des sillons d'attaque intergranulaire (Chapitre V). Dans le domaine des concentrations entre 0 et 4% en masse, le silicium semble n'avoir aucune influence sur ce paramètre, bien que le déplacement des droites vers les potentiels plus bas soit évident. De même, à condition que les teneurs en chrome soient identiques, les pentes ne varient pas entre les alliages ultra-purs et ceux de pureté industrielle. Au contraire, nous avons pu constater une influence du chrome sur l'inclinaison des droites, ce qui peut perturber fortement la comparaison des résultats de corrosion intergranulaire sur les échantillons bicristallins (Chapitre VI).



**CHAPITRE IV**  
**CORROSION INTRAGRANULAIRE**



## **1. ONDULATIONS**

**1.1. Influence de la durée de recuit à 1200°C**

**1.2. Analyse des variations locales de la composition chimique**

## **2. CORROSION EN NID D'ABEILLE ET PIQUES**

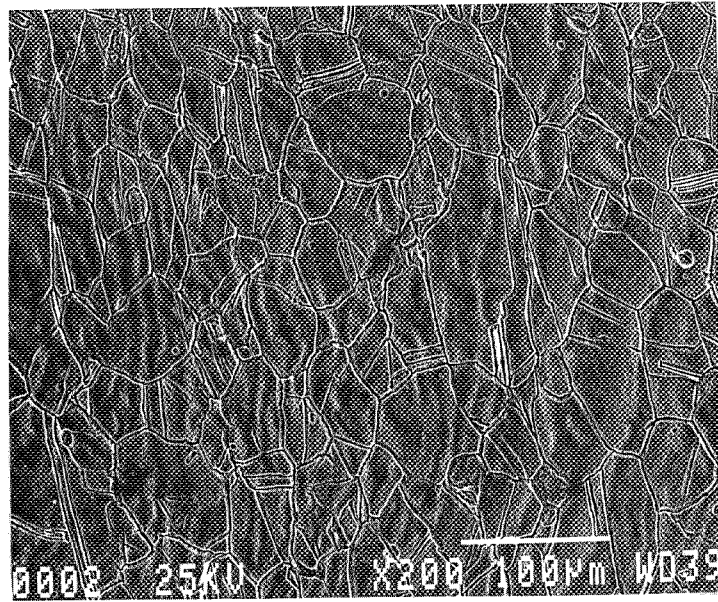
**2.1. Relation avec la composition de l'acier - état hypereutectique (1h 1200°C/eau)**

**2.2. Influence du temps et de la température du traitement thermique**

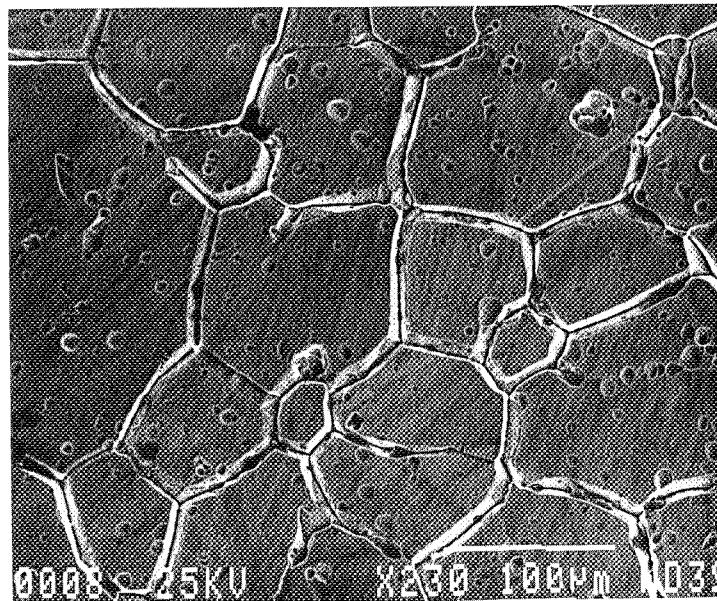
**2.3. Relation avec l'orientation cristallographique - analyse à l'aide de bicristaux**

## **3. CAVITES INTRAGRANULAIRES**

## **4. DISCUSSION**



*Fig. IV.1. Ondulations dans l'acier 17-13-1Si hypertrempé (1h 1200°C/eau) après passage de 20 C/cm<sup>2</sup>, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/2N (V = 600 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 50°C)*



*Fig. IV.2. Surface de l'acier 17-13-1Si attaqué dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/2N après un maintien de 24 heures à 1200°C (Q<sub>s</sub> = 40 C/cm<sup>2</sup>, V = 600 mV, T = 50°C)*

*Au cours de notre étude, nous avons observé trois types de corrosion intragranulaire :*

- ondulations ;
- piquûres / figures de corrosion ;
- cavités intragranulaires.

## 1. ONDULATIONS

Nous avons observé les ondulations provoquées par une attaque du type généralisée sur toutes les nuances d'aciers polycristallins étudiées à l'état hypertrempé (1h 1200°C/eau), soumis à des maintiens potentiostatiques dans l'acide sulfurique et à des tests Huey. L'intensité de cette attaque ne semble pas varier en fonction de la teneur en silicium de l'acier. Au contraire, les ondulations n'apparaissent pas dans les échantillons bicristallins.

La figure IV.1 montre l'exemple des ondulations dans l'acier 17-13-1Si hypertrempé (1 h/1200°C/eau), après le passage de 35 C/cm<sup>2</sup> (V = 650 mV, T = 50°C). La période des ondulations est de l'ordre de 10 µm, ce qui permet l'utilisation de la microanalyse pour l'étude des variations de composition chimique pouvant être à l'origine de ce phénomène.

### 1.1. Influence de la durée de recuit à 1200°C

Les essais de corrosion, effectués après des maintiens de 1 à 48 heures à la température de 1200°C, ont montré une diminution progressive de l'amplitude des ondulations en fonction du temps. Dans toutes les nuances, les ondulations disparaissent après le traitement de 24 heures à 1200°C et la surface n'évolue plus lorsque le maintien est prolongé jusqu'à 48 heures (Fig.IV.2).

### 1.2. Analyse des variations locales de la composition chimique

La figure IV.3 présente le mode opératoire et un exemple des résultats des mesures des modifications locales de la compositions chimique entre les sommets et les fonds des "ondes", sur un échantillon de l'acier 17Cr-13Ni-1Si hypertrempé (1h 1200°C/eau). Les résultats, comparables avec ceux obtenus sur d'autres échantillons, indiquent, dans le fond d'"ondes", un enrichissement en chrome (+1 à +1,5% env.) et un appauvrissement en silicium (-0,2 à -0,3% env.). Les variations de la teneur en nickel ont un caractère aléatoire par rapport aux ondulations. Ce résultat semble incohérent avec les données concernant l'influence du chrome et du silicium sur la vitesse de dissolution générale, ces deux éléments accélérant la dissolution, dans des conditions électrochimiques identiques (Désestret, 1964). Comme l'état de surface peut jouer un



rôle non-négligeable sur les résultats de microanalyse, nous avons étudié l'influence de l'inclinaison de la surface analysée par rapport au faisceau d'électrons, sur les résultats de l'analyse du chrome et du silicium. L'essai, effectué sur un échantillon poli de l'acier 17Cr-13Ni-1Si, placé perpendiculairement par rapport au faisceau, puis incliné jusqu'à 45°, a montré une forte relation entre l'angle d'inclinaison et la concentration mesurée en silicium. La teneur en silicium mesurée par microanalyse à la surface inclinée de 45° est de 50% supérieure à celle mesurée à la même surface, mais perpendiculaire par rapport au faisceau.

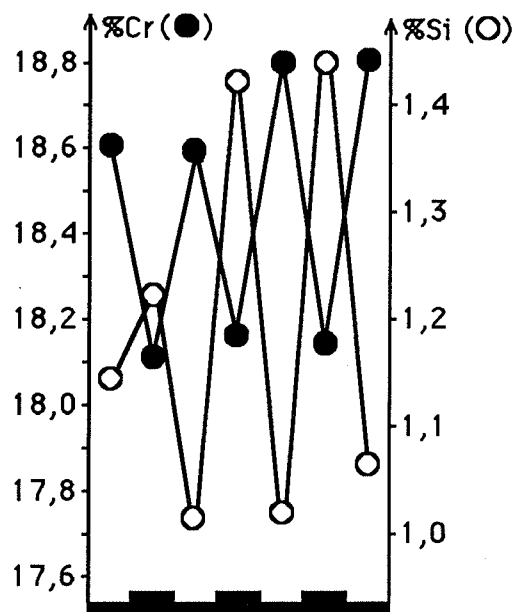
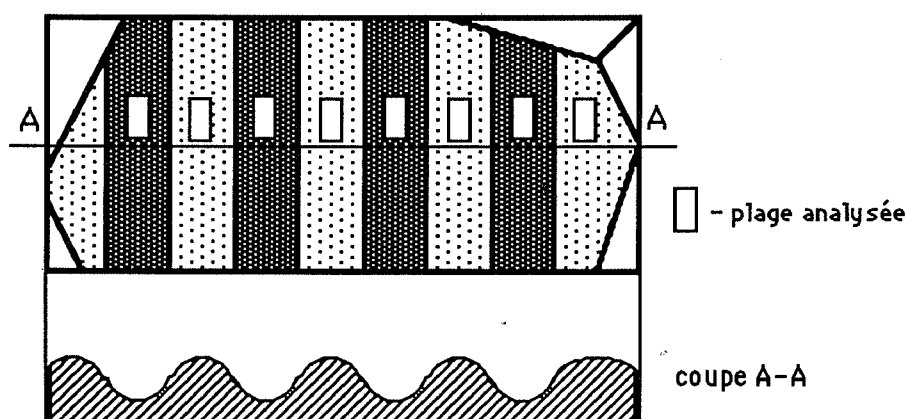


Fig. IV.3. Mode opératoire et exemple d'analyse de la composition chimique dans les ondulations.  
Acier 17-13-1Si hypereutecté après un maintien de une heure à 1200°C

Il semble donc que les différences locales des teneurs en silicium mesurées par microanalyse sur les surfaces attaquées soient plutôt une conséquence de la présence des ondulations que la cause de leur formation. Par ailleurs, les analyses effectuées sur les échantillons polis indiquent les teneurs en silicium presque identiques sur toute la surface ( $\pm 5\%$  par rapport à la moyenne). En ce qui concerne les teneurs locales en chrome, nous n'avons constaté aucune modification en fonction de l'inclinaison de surface.

Par la suite, nous avons analysé les variations locales de composition chimique des échantillons ayant subi le recuit de 24 heures à  $1200^{\circ}\text{C}$  qui conduit à la disparition des ondulations. Des très faibles variations des teneurs en chrome sont observées ( $\pm 0,3\%$ ). Elles sont nettement plus faibles que celles mesurées sur les échantillons traités pendant 1 heure à  $1200^{\circ}\text{C}$  et ne s'accompagnent d'aucune variation locale de vitesse de dissolution générale.

Si l'on admet que le coefficient de diffusion volumique du chrome dans l'acier est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , à  $1200^{\circ}\text{C}$ , le temps nécessaire pour qu'un atome de chrome effectue un parcours égal approximativement à une période des ondulations est de l'ordre de 10 heures. Ce résultat explique la disparition totale des ondulations après le traitement de 24 heures à  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Les différences locales de la teneur en chrome sont probablement créées lors de la solidification du métal. Ensuite les zones ségréguées sont déformées au cours de la mise en forme des aciers, ce qui explique un caractère allongé des ondulations dans les aciers laminés (U16).

## 2. CORROSION EN NID D'ABEILLE ET PIQUES

L'attaque en nid d'abeille est une corrosion profonde de la partie centrale des grains par rapport à des zones proches des joints de grains (Fig.IV.4). Les essais de corrosion transpassive, effectués sur les aciers présentés dans le tableau II.1, n'ont pas révélé ce phénomène.

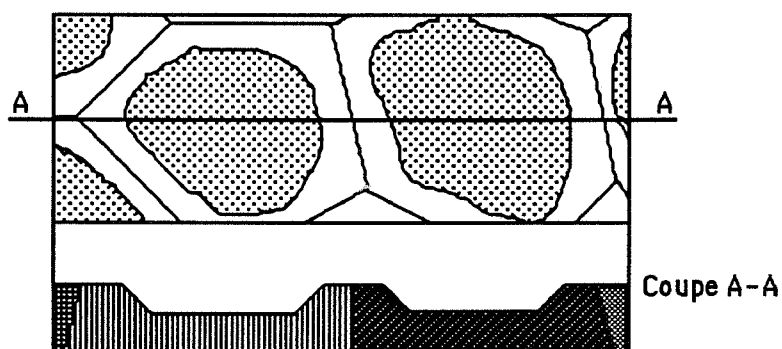
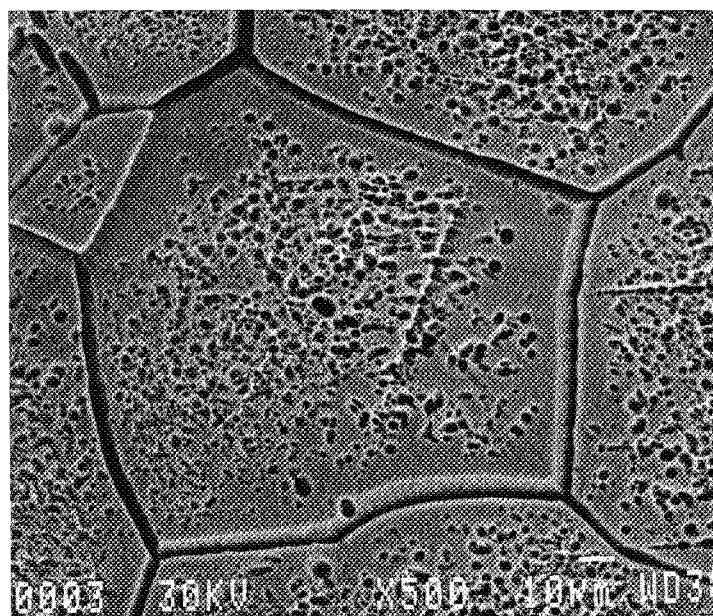


Fig.IV.4. Schéma d'attaque "en nid d'abeille"

En revanche, dans plusieurs cas, nous avons constaté une forme intermédiaire d'attaque par piqûres ressemblant à celle en nid d'abeille. Cette attaque a tendance à se localiser, dans les stades initiaux du processus, dans la zone centrale de grains en laissant des zones non attaquées plus ou moins larges le long des joints (Fig.IV.5). Pour cette raison, nous proposons de discuter ces deux types de corrosions localisées, apparemment très différents, dans le même paragraphe.

Un autre type d'attaque localisée des aciers inoxydables austénitiques dans les conditions transpassives ressemble à la "corrosion en nid d'abeille" (Désestret, communication personnelle). Il s'agit de la formation de trous profonds à l'intérieur des grains lorsque l'acier est utilisé dans les conditions du test Huey. Il nous semble que cette forme particulière d'attaque n'entre pas tout à fait dans le cadre de la corrosion dite en nid d'abeille. Pour la décrire, nous proposons la dénomination de "cavités intragranulaires" (paragraphe suivant).



*Fig. IV.5. Piqûres dans l'acier U16-06Si hypereutecté (1h 1200°C/eau) attaqué dans  $H_2SO_4/2N$ , après passage de  $10\text{ C/cm}^2$  ( $V = 600\text{ mV}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ )*

## 2.1. Relation avec la composition de l'acier - état hypertrempé (1h 1200°C/eau)

Contrairement au cas des ondulations, il existe une relation entre la pureté de l'acier, sa teneur en silicium, et l'intensité d'attaque par piqûres. Ce type d'attaque se limite essentiellement aux aciers des groupes I et II (Tableau II.1). Comme le montrent les exemples réunis dans la figure IV.6, son intensité augmente en fonction de la teneur en silicium (jusqu'à 1% en masse environ). A teneurs en silicium identiques, l'attaque par piqûres est plus forte dans les aciers de pureté industrielle. Les nuances contenant 2 et 4% Si ne présentent aucune attaque intragranulaire, de même que les alliages ultra-purs (groupe III). Ce résultat indique le rôle d'autres éléments dans la formation de piqûres.

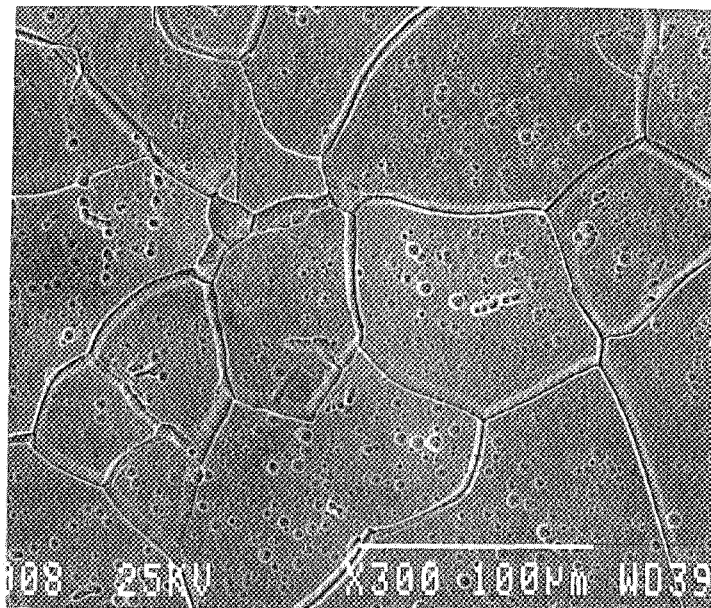
La microanalyse chimique a permis de constater un léger appauvrissement en chrome des zones centrales de grains. Les différences de teneurs en chrome sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons mesurées sur les ondulations ( $\pm 1,5\%$  par rapport à la concentration moyenne).

Lorsque les maintiens potentiostatiques sont prolongés, le faciès d'attaque ne ressemble plus à celui de piqûres. On observe plutôt des "cellules" qui résultent de la superposition des piqûres (Fig.IV.7). L'intensité de cette attaque est d'autant plus forte que la densité des piqûres dans la phase initiale du processus était importante. La corrosion intergranulaire est très forte et on voit sur la figure IV.7 les grains qui sont pratiquement déchaussés.

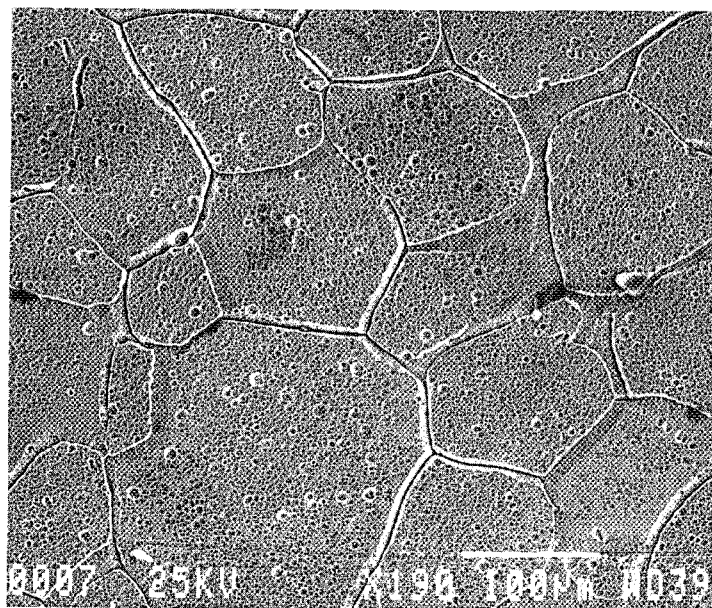
Le faciès d'attaque par piqûres dans les échantillons soumis au test Huey (Fig.IV.8) est semblable à celui du test potentiostatique dans l'acide sulfurique. L'analyse de l'acier U16 laminé, qui, après les maintiens suffisamment longs, présente des ondulations de forme allongée permet de constater une relation entre les positions des maxima et des minima des ondulations et la fréquence des piqûres (Fig.IV.8). Les piqûres sont nettement plus nombreuses dans les maxima des ondulations, donc dans les régions appauvries en chrome. Ce résultat est probablement à l'origine de l'apparition préférentielle des piqûres dans les zones centrales des grains, celles-ci ayant une teneur en chrome légèrement inférieure par rapport aux régions proches des joints de grains.

De plus, contrairement au test dans  $H_2SO_4$ , nous avons observé, après le test Huey, la présence des très nombreuses piqûres dans l'acier U16-2Si (Fig.IV.9).

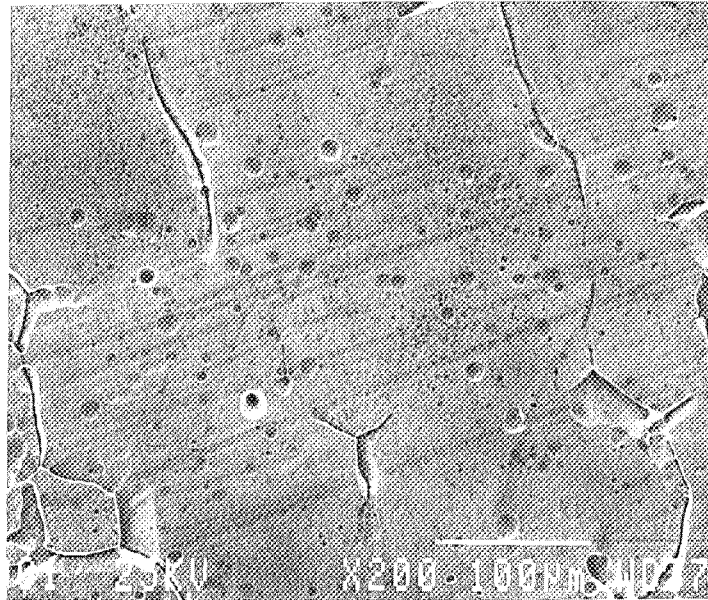
Le traitement thermique de "trempe lente" ne provoque, en ce qui concerne l'attaque par piqûres, aucune modification par rapport à l'état hypertrempé.



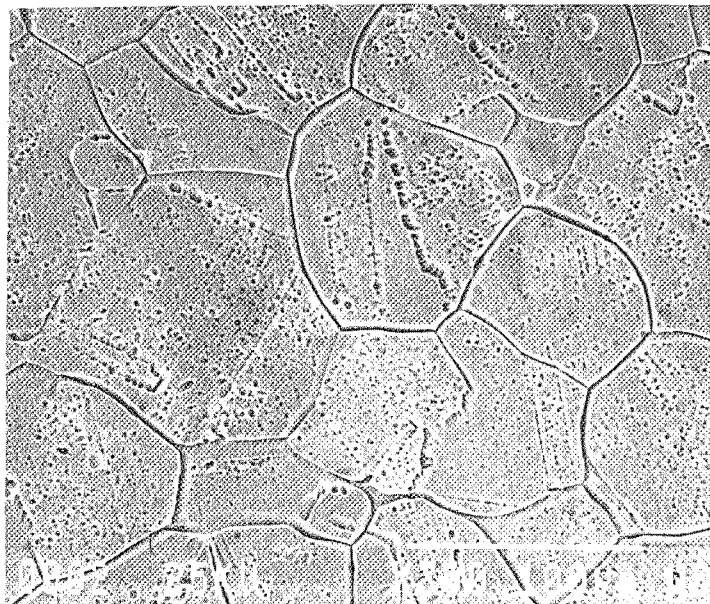
*a) Acier U16-01Si*



*b) Acier U16-1Si*

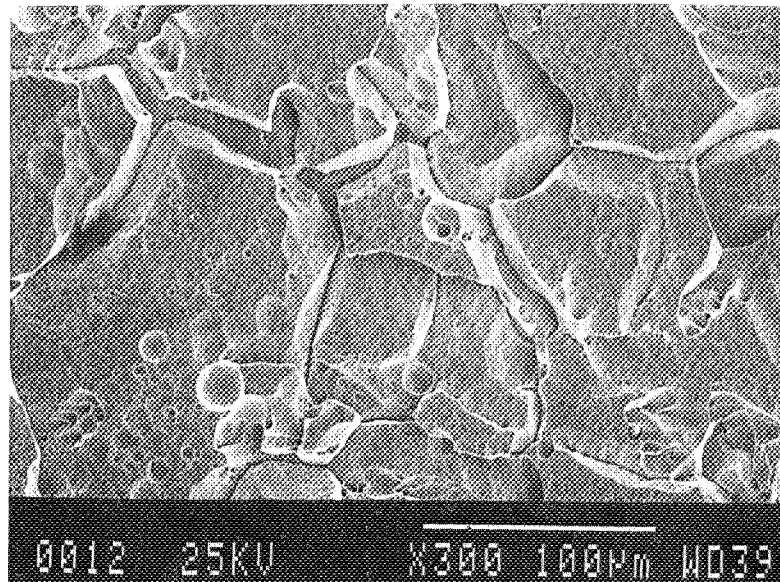


*c) Acier 17-13-03Si*

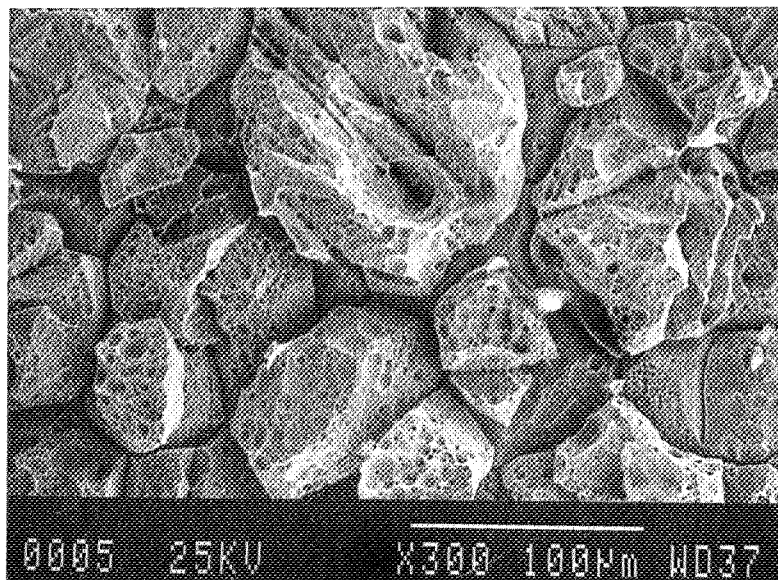


*d) Acier 17-13-1Si*

*Fig. IV.6. Attaque par piqûres dans les aciers des groupes I et II hypereutectés (1h 1200°C/eau)  
- test potentiostatique dans  $H_2SO_4/2N$  ( $V = 600\text{ mV}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $t = 3h$ )*



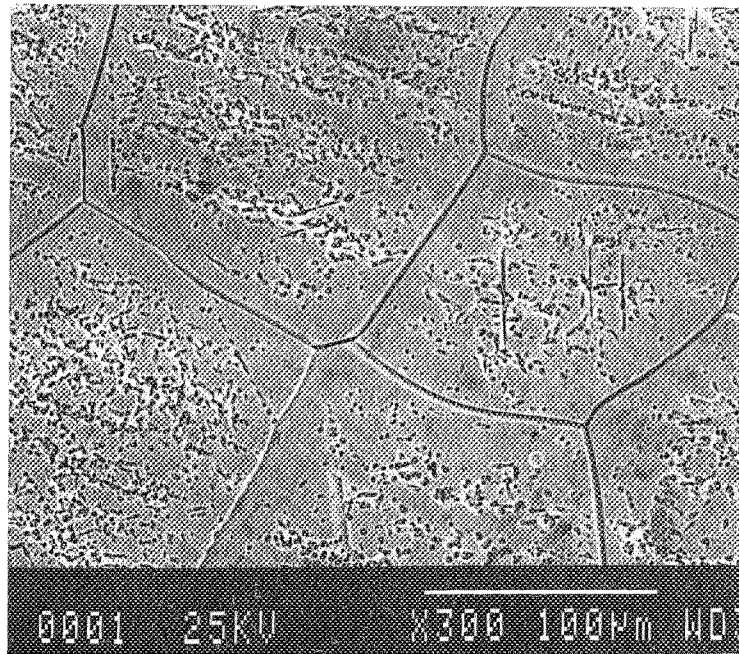
*a) Acier 17-13-03Si*



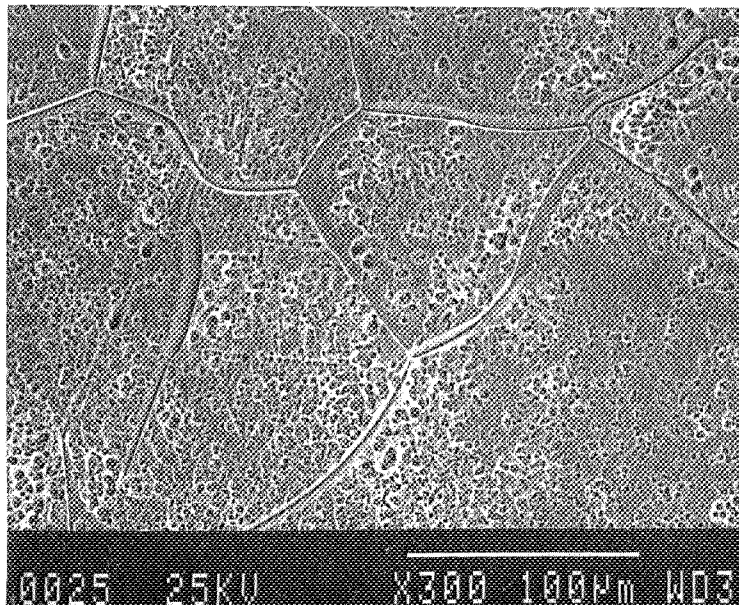
*b) Acier 17-13-1Si*

*Fig. IV.7. Corrosion intragranulaire des aciers du groupe II hypere trempés (1h 1200°C/eau) après un test potentiostatique de 30 heures dans  $H_2SO_4/2N$  ( $V = 600\text{ mV}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ )*





*Fig. IV.8. Attaque par piqûres dans l'acier U16 hypereutecté (Th 1200°C/eau) testé dans  $\text{HNO}_3$  14,4N à ébullition (2 périodes de 48 heures)*



*Fig. IV.9. Attaque par piqûres de l'acier U16-2Si après le test Huey (1 période de 48 heures)*



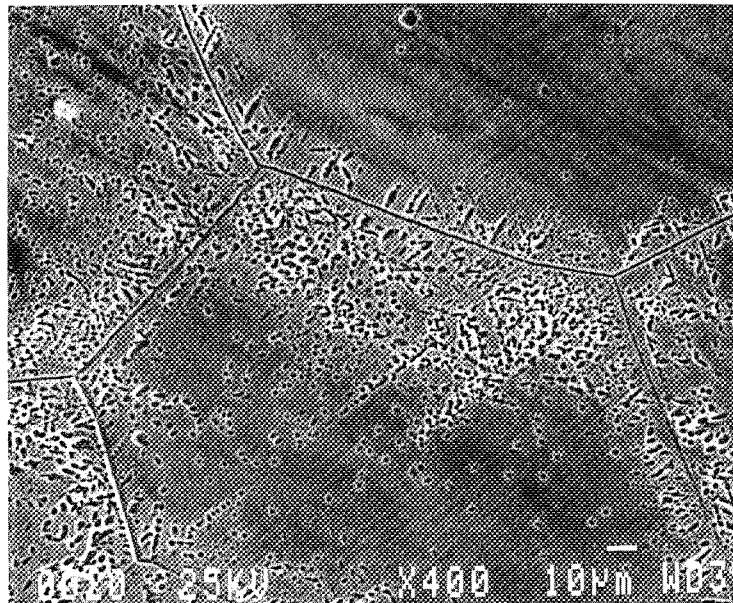
## 2.2. Influence du temps et de la température du traitement thermique

La prolongation des maintiens à 1200°C conduit à la disparition des zones préférentielles de piquûre. L'intensité de cette attaque étant approximativement identique en tous les points, les piquûres recouvrent toute la surface des grains dès le stade initial du processus.

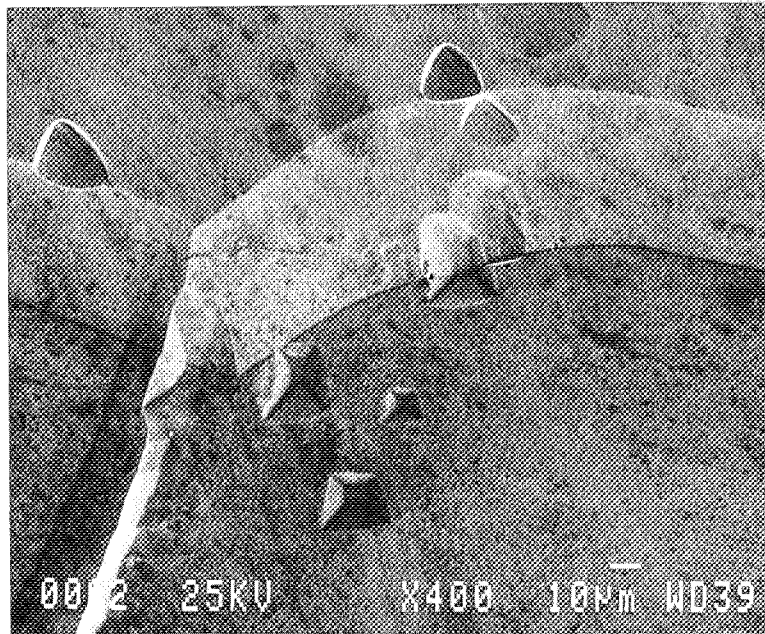
Le traitement de une heure à 700°C, appliqué aux échantillons ayant subi préalablement une hypertrempe (1h 1200°C/eau) ou une "trempe lente", conduit dans certains cas à une inversion de l'attaque. Les piquûres apparaissent ainsi d'abord dans la zone proche des joints de grains (Fig.IV.10). Nous n'avons pu trouver aucune corrélation entre ce phénomène et la composition de l'acier ni avec des modifications locales de la composition.

## 2.3. Relation avec l'orientation cristallographique - analyse à l'aide de bicristaux

Les alliages ultra-purs se caractérisent par une très faible densité de piquûres dont la forme géométrique est variable selon le grain (Fig.IV.11). Dans cette attaque, il s'agit de figures de corrosion, formées selon des relations cristallographiques précises. Cette observation est confirmée dans le cas de bicristaux de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  d'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni au silicium (groupe IV).



*Fig. IV.10. Inversion de l'attaque par piquûres dans l'acier U16-06Si soumis à un maintien de une heure à 700°C après l'hypertrempe - test potentiostatique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/2N*



*Fig. IV.11. Variation de la forme géométrique des piqûres en fonction de l'orientation cristallographique - alliage 100P-0Si, test dans  $H_2SO_4/2N$  à 650 mV/ $Hg_2SO_4$*

La géométrie des échantillons découpés perpendiculairement à l'axe de flexion (Fig.II.3) est telle que les deux parties monocristallines sur la face transversale ont les indices cristallographiques identiques (100). La figure IV.12 montre un exemple de figures d'attaque formées à la surface d'un échantillon bicristallin. Les figures d'attaque reproduisent fidèlement le schéma de la figure II.3. La section sur le plan (100) est un carré dont la diagonale est parallèle à l'axe cristallographique  $\langle 100 \rangle$ . Nous avons constaté un excellent accord entre la valeur de l'angle de désorientation mesuré aux rayons X et celui établi en mesurant l'angle entre les diagonales des figures d'attaque dans les deux parties monocristallins du bicristal. En même temps, comme la position du joint de grains est révélée par la corrosion, il est possible de mesurer directement l'angle d'asymétrie  $\phi$ , selon le schéma de la figure II.3.

L'analyse de figures d'attaque qui apparaissent sur la surface parallèle à l'axe de flexion (et perpendiculaire au plan du joint) des échantillons permet également de constater que leur forme volumique est une pyramide dont les arrêtes sont parallèles aux axes cristallographiques  $\langle 110 \rangle$ . Selon l'orientation cristallographique des surfaces, les sections de cette figure peuvent donner l'impression d'une attaque plus ou moins forte, notamment dans le cas des échantillons polycristallins de pureté industrielle, où les figures d'attaque sont très nombreuses et irrégulières.

La densité des figures d'attaque varie très fortement d'un bicristal à l'autre. Nous n'avons pu établir aucune relation entre ce paramètre et les teneurs en silicium ou en carbone dans les bicristaux ni avec le type du traitement thermique. La répartition des figures est uniforme dans les deux parties monocristallines - nous n'avons jamais observé des zones libres de ce type d'attaque au voisinage des joints de grains, comme dans les échantillons polycristallins.

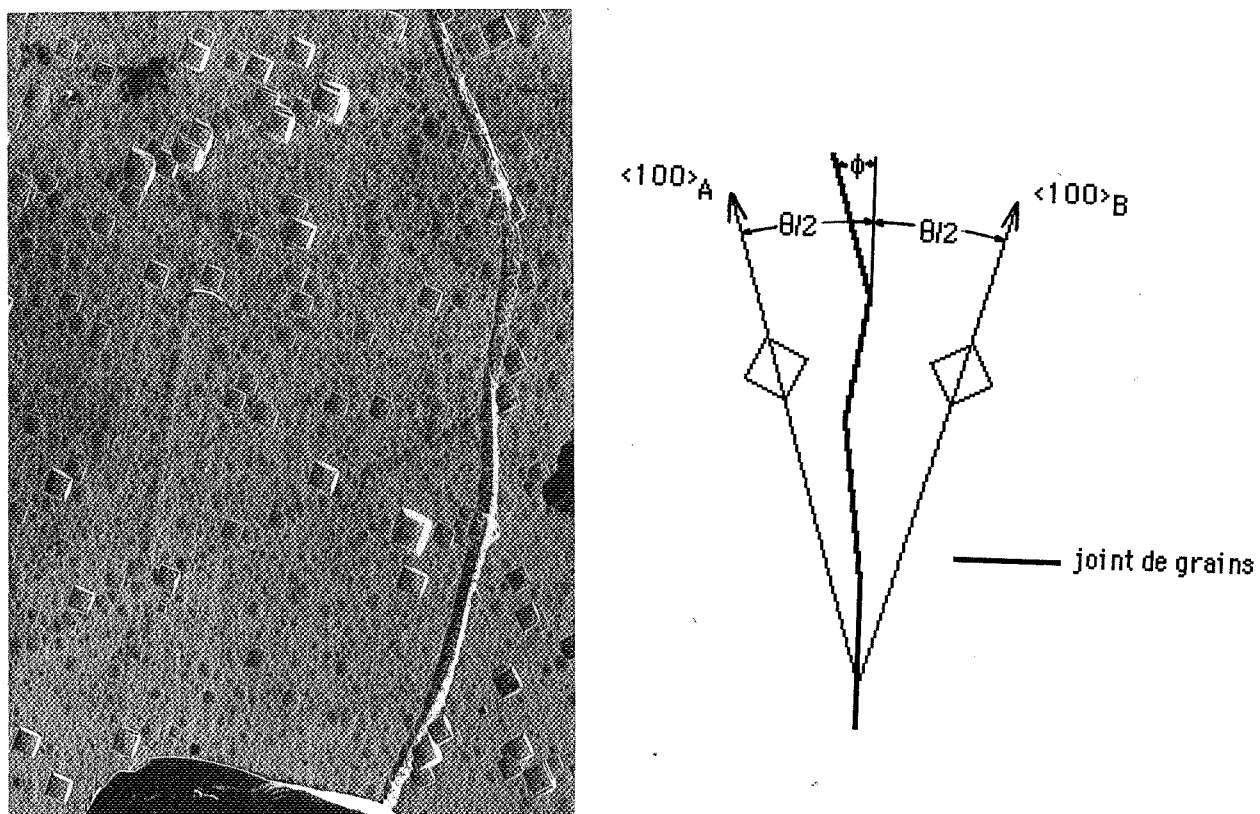


Fig. IV.12. Figures de corrosion dans le bicristal 17-13-03Si  $\langle 100 \rangle 37^\circ 30'$  (N°31) - attaque dans  $H_2SO_4/2N$  à 650 mV/Hg $_2SO_4$

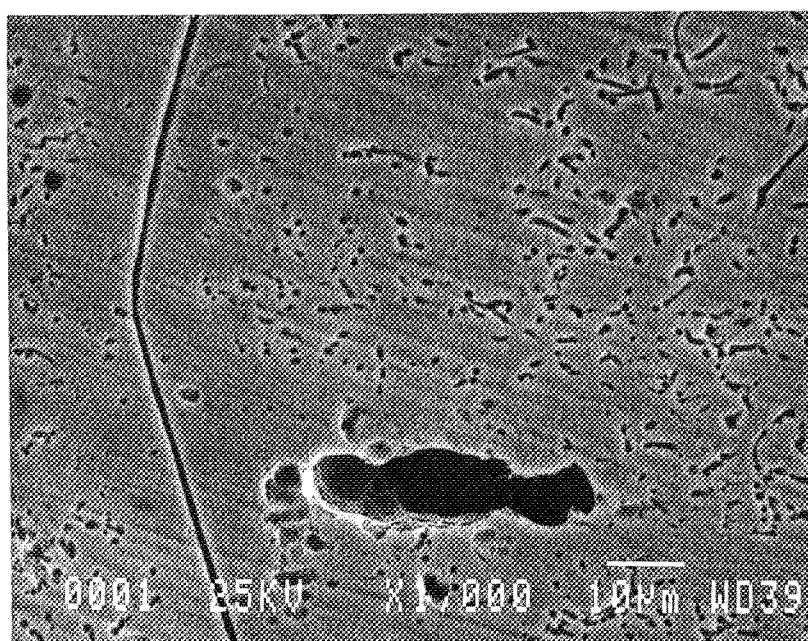


Fig. IV.13. Cavité intragranulaire dans l'acier U16 après le test Huey (1 période de 48 heures)

### 3. CAVITÉS INTRAGRANULAIRES

La corrosion localisée par formation de cavités à la surface des aciers inoxydables austénitiques à basse teneur en carbone dans les milieux nitriques concentrés et chauds, est un des principaux problèmes pour utilisation de ces aciers. En particulier, ce phénomène a été observé sur les tôles épaisses de l'acier inoxydable URANUS 16 soumis à une trempe industrielle. L'objectif du traitement de "trempe lente" décrit au chapitre II était donc de simuler dans les conditions du laboratoire l'évolution de température du métal lors d'un tel traitement.

Nous avons appliqué ce traitement de trempe lente à toutes les nuances du groupe I, issues de l'acier URANUS 16, ainsi qu'aux aciers 17Cr-13Ni-0Si et 100P-0Si. Les échantillons ont ensuite été soumis au test Huey et au test potentiostatique dans l'acide sulfurique 2N à 50°C pendant 12 heures, afin d'obtenir la quantité d'électricité totale comparable avec celle mesurée lors d'une période du test Huey.

Les nuances étudiées ne subissent aucune attaque intragranulaire profonde après les maintiens potentiostatiques **dans l'acide sulfurique** quel que soit le traitement thermique. Au contraire, nous avons observé la formation de quelques cavités dans les nuances de pureté industrielle (groupe I) et dans l'acier 17Cr-13Ni-0Si (Fig.IV.13) **après une période de 48 heures du test Huey**. Il ne paraît pas que le traitement thermique de "trempe lente" favorise la formation des cavités qui sont présentes également dans les échantillons hypertrempés et sensibilisés à 700°C. En outre, ce phénomène ne peut pas être considéré comme général : très peu de grains sont affectés ; une analyse quantitative ne paraît donc possible. Il semble que dans les nuances ayant subi une "trempe lente", les cavités ont des dimensions légèrement supérieures à celles présentes dans les échantillons hypertrempés. Or, nous avons en même temps constaté (Chapitre III) que le potentiel des échantillons hypertrempés est inférieur de 10 à 40 mV à celui des nuances ayant subi une "trempe lente". La diminution de la densité du courant de dissolution générale qui en résulte suffit à expliquer la différence de l'intensité de l'attaque.

En résumé :

- la formation des cavités intragranulaires est limitée aux aciers testés dans les conditions de corrosion libre dans l'acide nitrique (test Huey) ;
- contrairement à la pratique industrielle, le phénomène concerne de façon approximativement identique toutes les nuances de pureté "industrielle" sans relation nette avec le type de traitement thermique.

En plus des cavités intragranulaires, nous avons observé un autre type d'attaque se développant à partir des cavités suivant les joints de macles dans les aciers de pureté industrielle testés dans l'**acide nitrique**. Cette corrosion, dont la fréquence est d'ailleurs nettement plus forte que celle des cavités strictement **intragranulaires**, conduit à une formation rapide de trous de profondeur importante. Comme l'origine de cette attaque se situe aux joints de grains, nous proposons d'en donner la discussion dans le chapitre VI consacré à la corrosion **intergranulaire**.

#### 4. DISCUSSION

L'étude de la corrosion intragranulaire d'aciers inoxydables dans les conditions transpassives est motivée par l'existence des problèmes rencontrés lors du traitement industriel des aciers du type URANUS 16. La formation des cavités à l'intérieur des grains, supposée liée à la vitesse de refroidissement à partir de la température de 1200°C, est considérée comme une des difficultés essentielles pour l'utilisation de ces aciers dans les conditions proches de la transpassivité.

Au cours de cette étude, trois types d'attaque intragranulaire ont été observés :

- cavités ;
- ondulations ;
- piquûres .

Il existe une différence fondamentale entre les faciès d'attaque intragranulaire apparus après des maintiens dans les solutions d'acide sulfurique à potentiel fixe et dans les conditions du test Huey.

La formation des **cavités intragranulaires** se limite aux aciers testés dans l'acide nitrique (test de corrosion libre), même si les conditions électrochimiques imposées lors de tests dans l'acide sulfurique (potentiel, quantité de courant) sont comparables à celles du test Huey.

Comme les cavités n'ont été observées que dans les alliages de pureté industrielle, il semble que la présence d'impuretés joue un rôle décisif dans ce type de corrosion. Une interprétation du phénomène, basée sur la dissolution rapide des inclusions non-métalliques (sulfures ?) et le changement local des conditions électrochimiques, a été proposée par Désestret et coll. (1982). La dissolution des précipités conduit à la formation de cavités (probablement peu profondes) à la surface du métal. L'enrichissement des cavités en produits de dissolution (notamment CrVI qui augmente considérablement l'agressivité du milieu) conduirait alors à une accélération locale de la corrosion, de plus en plus marquée lorsque la profondeur des cavités

augmente. Cette interprétation expliquerait également nos résultats selon lesquels la fréquence d'apparition des cavités est pratiquement la même dans les échantillons ayant subi une hypertrempe et une "trempe lente". Une plus petite taille des cavités dans les nuances hypertrempés résulte probablement d'une vitesse de dissolution générale moins élevée par rapport aux échantillons trempés plus lentement. Ce résultat a été discuté dans le chapitre III.

Pour interpréter les différences de comportement des aciers dans le test potentiostatique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et le test Huey, nous proposons une explication fondée sur l'existence de différences locales de potentiel.

Dans un test de corrosion libre, l'enrichissement des endroits difficilement accessibles pour la solution (sillons intergranulaires, cavités) en produits de corrosion (Cr VI), peut conduire à des variations locales du potentiel électrochimique. Les conséquences des variations locales d'agressivité du milieu ont été observées dans la pratique industrielle sur les crevasses dans les tôles d'acier URANUS 16 utilisées dans les conditions correspondant au début de la zone transpassive.

*Les densités des courants de dissolution augmentent très rapidement lorsque le potentiel augmente dans le domaine transpassif. Dans les aciers inoxydables, le produit de dissolution le plus dangereux est le chrome hexavalent. Les résultats bibliographiques présentés dans le chapitre III montrent dans quelle mesure les additions du Cr VI provoquent des augmentations du potentiel et des vitesses de dissolution.*

Au contraire, nous admettons que lors des tests potentiostatiques, le potentiel est le même sur toute la surface du métal, même s'il existe des variations locales de composition chimique de l'alliage ou du milieu corrosif. Ainsi, la dissolution plus rapide d'une inclusion ne conduit pas à une accélération locale de la dissolution. Ceci expliquerait l'absence des cavités après un test potentiostatique dans l'acide nitrique 14,4N à ébullition dans le domaine transpassif malgré le passage d'une quantité de courant presque identique que lors du test Huey effectué sur le même échantillon.

Les autres types de corrosion intragranulaire : **ondulations** et **figures d'attaque** sont, en raison d'une faible profondeur de pénétration, nettement moins dangereux que les cavités.

Nous avons constaté une relation précise entre les variations locales de teneur en chrome et les positions des maxima et des minima des **ondulations**. Les minima (attaque plus profonde) correspondent aux endroits à teneur en chrome supérieure à la moyenne de l'alliage. Ce résultat est conforme aux données présentées dans le chapitre III, concernant l'influence du chrome sur la vitesse de dissolution générale à potentiel fixe. La disparition des ondulations en fonction de la durée du traitement thermique à  $1200^\circ\text{C}$  a pu être expliquée par la diffusion du chrome et l'homogénéisation progressive de l'alliage.

L'absence des ondulations dans les bicristaux est certainement la conséquence des conditions de solidification favorisant l'homogénéisation.

L'étude menée sur des bicristaux d'acier inoxydable a montré que les **piqûres** observées à la surface des aciers polycristallins dont la teneur en silicium varie entre 0 et 1% sont les **figures de corrosion** d'orientation cristallographique précise. La section des figures par le plan (100) est un carré dont les diagonales sont parallèles aux axes  $\langle 100 \rangle$ . Cette relation a permis d'utiliser systématiquement les figures d'attaque pour la vérification des paramètres des joints de grains dans les échantillons bicristallins.

La densité des figures augmente nettement lorsque la teneur en silicium varie entre 0 et 1%, dans les aciers polycristallins. Les teneurs en impuretés semblent cependant jouer un rôle non-négligeable : en effet les figures sont presque absentes dans les alliages ultra-purs. Nous avons observé les figures d'attaque sur tous les échantillons bicristallins contenant entre 0 et 1% Si, sans qu'il soit possible d'établir une relation entre la densité des figures et la teneur en silicium.

La microanalyse à dispersion d'énergie a permis de constater une légère différence entre les compositions chimiques du centre des grains et des zones proches des joints. Comme la densité des figures d'attaque est plus forte dans les régions appauvries en chrome (vérifié sur les ondulations de l'acier U16 laminé), l'apparition préférentielle de figures de corrosion dans la partie centrale est probablement liée à des hétérogénéités locales de la composition. Cette hypothèse est renforcée par le caractère beaucoup plus homogène des figures de corrosion dans les aciers soumis à un maintien de 24 heures à, 1200°C. Rappelons que ce phénomène ressemble, lors d'une observation au microscope optique, à une corrosion en "nid d'abeille". En vérité, il s'agit d'une attaque très peu profonde, qui n'est pas accompagnée d'une dissolution générale accélérée dans les zones affectées.

**CHAPITRE V**  
**MODELE DE DISSOLUTION ELECTROCHIMIQUE**  
**DES JOINTS DE GRAINS**





## **1. MECANISME DE FORMATION DES SILLONS D'ATTAQUE INTERGRANULAIRE**

## **2. EQUATION ELECTROCHIMIQUE DE DISSOLUTION APPLICATION A LA CORROSION INTERGRANULAIRE**

## **3. RELATION ENTRE LA SEGREGATION ET LA CORROSION INTERGRANULAIRES**

## **4. EXEMPLES NUMERIQUES**

**4.1. Analyse du processus de dissolution dans un bicristal de nickel**

**4.2. Etude de la ségrégation du silicium dans les bicristaux de flexion  $<100>20^\circ$  d'acier inoxydable 17-13 contenant entre 0,05 et 0,85% Si**

**4.3. Interprétation de la relation entre la teneur volumique en silicium et la corrosion intergranulaire dans les aciers inoxydables et les alliages Ni-Si**

## **5. DISCUSSION**



Nous avons décrit au chapitre I les caractéristiques des sillons d'attaque intergranulaire formés lors de tests de corrosion à potentiel fixé dans le domaine transpassif. Beaunier (1979) a démontré, sur un bicristal de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$  de nickel, la stabilité de l'angle du sillon d'attaque intergranulaire en fonction du temps, lorsque la densité de courant de dissolution générale est maintenue constante. Ce résultat a permis de développer un modèle de dissolution intergranulaire fondé sur la compétition des vitesses de dissolution entre le joint de grains et la matrice. Ce modèle a été également utilisé pour expliquer la variation de l'intensité d'attaque intergranulaire en fonction de la densité de courant de dissolution générale.

Lors d'une étude préliminaire menée sur des bicristaux d'acier inoxydable et de nickel (chapitre II), nous avons confirmé ces résultats dans la partie relative à l'évolution des dimensions des sillons d'attaque.

Le modèle que nous proposons pour expliquer le rôle des ségrégations intergranulaires dans les processus de corrosion est donc fondé sur le même principe théorique que celui présenté dans la bibliographie (Froment, 1975; Beaunier, 1979).

## 1. MECANISME DE FORMATION DES SILLONS D'ATTAQUE INTERGRANULAIRE

La figure V.1 présente le schéma d'un sillon d'attaque dans un cas général, où le plan du joint de grains n'est pas perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Ainsi, chacune des faces concernées:  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $f_1$ , et  $f_2$  a une orientation cristallographique différente. En conséquence, les vitesses de dissolution respectives sont, a priori, différentes.

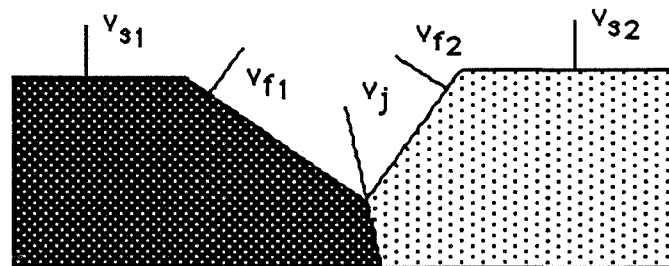


Fig. V.1. Schéma d'un sillon d'attaque intergranulaire - cas général

Du fait qu'à l'erreur de mesure près, le plan du joint est toujours bissecteur de l'angle dièdre formé par les parois du sillon d'attaque et qu'on n'observe jamais de marches au fond du sillon (Beaunier, 1979), il est justifié d'admettre que les vitesses de dissolution  $v_{f1}$  et  $v_{f2}$  sont identiques. De plus, comme les vitesses  $v_{s1}$  et  $v_{s2}$  ne déterminent pas la valeur de l'angle du sillon, qui résulte de la compétition entre les vitesses de dissolution  $v_f$  ( $v_{f1} = v_{f2}$ ) et  $v_j$ , il sera utile d'admettre l'égalité des vitesses  $v_{s1}$  et  $v_{s2}$ .

Dans ce schéma simplifié nous prenons donc en compte trois vitesses de dissolution:  $v_s$ ,  $v_f$  et  $v_j$ . La zone intergranulaire, de largeur  $\delta$ , est caractérisée par une vitesse de dissolution  $v_j$ . Nous supposons que la propriété physique ou chimique qui entraine la différence entre ces vitesses de dissolution (composition chimique, énergie du joint) varie de façon discontinue aux limites de la zone  $\delta$  (Fig.V.2).

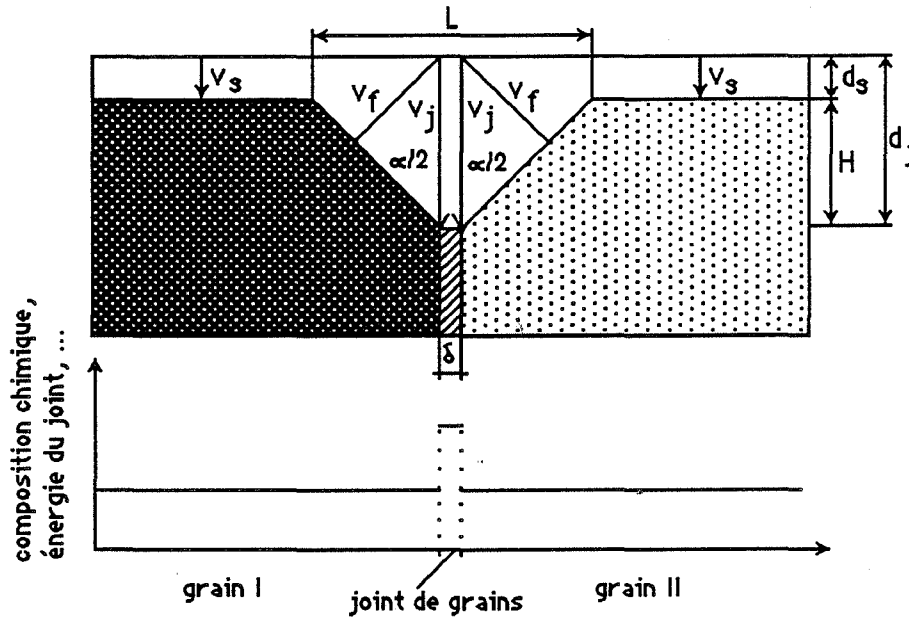


Fig. V.2. Géométrie du sillon d'attaque intergranulaire - schéma simplifié

L'amorçage de l'attaque intergranulaire n'est possible que si  $v_j > v_s$  (Fig.V.2), mais la valeur de l'angle du sillon dépend uniquement du rapport des vitesses  $v_f$  et  $v_j$ , selon la relation équivalente à celle proposée par Beaunier (1979) :

$$\sin \alpha/2 = \frac{v_f}{v_j} \quad (V.1)$$

valable à condition que :  $v_j > v_s$ .

Contrairement à l'hypothèse adoptée dans le modèle de Beaunier, nous pensons qu'il n'est pas justifié d'admettre a priori l'égalité entre les vitesses  $v_s$  et  $v_f$ . Par ailleurs, nous montrerons qu'il est possible de vérifier expérimentalement la valeur de  $v_f$  si celle de  $v_s$  est connue.

Il est convenable d'exprimer la vitesse de dissolution comme l'épaisseur du métal dissoute en fonction du temps. Nous avons donc:

$$v_i = \frac{d_i}{t} \quad (V.2)$$

avec:  $v_i$  - vitesses de dissolution ;  
 $d_i$  - épaisseurs dissoutes.

La masse du métal dissoute lors du passage d'un courant  $i$  pendant un temps  $t$ , est égale selon la loi de Faraday à:

$$m = \frac{M}{ZF} I t \quad (V.3)$$

avec:  $M$  - masse atomique ;  
 $Z$  - valence de dissolution ;  
 $I$  - courant de dissolution .

En termes d'épaisseurs, nous avons, avec  $\rho$  - densité :

$$d_i = \frac{M_i}{Z_i F \rho_i} I_i t \quad (V.4)$$

$$\text{et } v_i = \frac{M_i}{Z_i F \rho_i} I_i \quad (V.5)$$

La combinaison des équations (V.1) et (V.5) donne:

$$\sin \alpha/2 = \frac{M_s Z_j \rho_j I_f}{M_j Z_s \rho_s I_j} \quad (V.6)$$

Selon l'hypothèse que nous avons adoptée (Fig.V.2), une modification éventuelle de la composition chimique au joint de grains (due à la ségrégation) ne concerne que la zone intergranulaire de largeur  $\delta$ . Les compositions chimiques sur les faces "s" et "f" sont donc identiques, d'où l'indice "s" dans les termes  $M$ ,  $Z$  et  $\rho$  de l'équation (V.6). Au contraire, la densité de courant de dissolution relative à la face "f" peut être différente de celle de la surface "s" parce que les orientations cristallographiques sont différentes.

La profondeur du sillon  $H$  (Fig.V.2) mesurée après le passage d'une quantité d'électricité  $Q_s = I_s t$ , est égale à:

$$H = d_j - d_s = \frac{M_j}{Z_j F \rho_j} I_j t - \frac{M_s}{Z_s F \rho_s} I_s t \quad (V.7)$$

En exprimant le courant  $I_j$  par l'angle du sillon (V.6), nous pouvons calculer la relation entre les densités de courants  $I_s$  et  $I_f$  :

$$\frac{I_f}{I_s} = \left( \frac{H}{d_s} + 1 \right) \sin \alpha/2 \quad (\text{V.8})$$

En comparant les équations (V.5) et (V.8), nous avons :

$$H = \frac{M_s}{Z_s F \rho_s} Q_s \left( \frac{I_f}{I_s \sin \alpha/2} - 1 \right) \quad (\text{V.9a})$$

$$\text{et } L = 2H \tan \alpha/2 \quad (\text{V.9b})$$

La figure V.3 montre un exemple de calculs des largeurs et des hauteurs des sillons en fonction du rapport  $v_f/v_j$ , pour trois valeurs de  $I_f/I_s$  : 0,95 ; 1 et 1,05. Ce choix a été déterminé par les résultats d'une étude préliminaire sur les bicristaux d'acier inoxydable. Les calculs ont été effectués pour l'acier Fe-17Cr-13Ni et  $Q_s = 100 \text{ C/cm}^2$ .

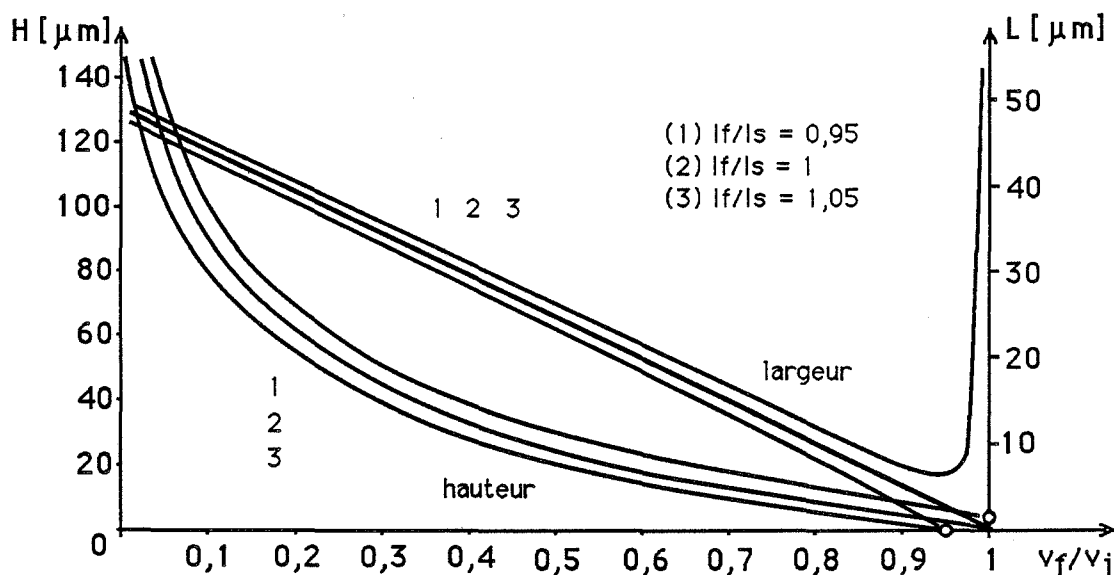


Fig. V.3. Influence de l'anisotropie des vitesses de dissolution entre la surface du métal et les faces latérales du sillon sur les dimensions de celui-ci - exemple numérique

Nous voyons que la largeur et la hauteur des sillons varient considérablement en fonction du rapport  $I_f/I_s$ . Comme ce rapport peut prendre des valeurs différentes suivant l'orientation cristallographique, l'utilisation des largeurs des sillons comme critère d'intensité de l'attaque n'est pas justifiée. En effet, à la même largeur du sillon peuvent correspondre différents angles de sillons.

Dans la suite, le **sinus d'angle** du sillon sera donc considéré comme le seul critère de l'intensité de l'attaque intergranulaire transpassive. L'intensité de la corrosion  $\mathcal{I}$  sera exprimée par le paramètre  $\left(\frac{1}{\sin \alpha/2} - 1\right)$ , égal à zéro s'il n'y a pas d'attaque intergranulaire ( $\alpha = 180^\circ$ ).

## 2. EQUATION ELECTROCHIMIQUE DE DISSOLUTION APPLICATION A LA CORROSION INTERGRANULAIRE

Le courant apparent de polarisation est la somme de deux courants dont le premier correspond au phénomène d'oxydation et le deuxième - à celui de réduction (Froment, 1975). Dans le domaine des potentiels transpassifs, proches du potentiel de dégagement d'oxygène, il est possible d'admettre (Froment, 1975) que le courant de réduction est négligeable.

L'expression générale du courant est alors de la forme de l'équation de Tafel (Uhlig, 1970) :

$$I = I_0 \exp \frac{1}{\beta} (V - V_0) \quad (\text{V.10})$$

avec :

$$I_0 = ZF \exp \left( - \frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (\text{V.11})$$

et :  $V$  - potentiel ;  
 $V - V_0$  - surtension ;  
 $\Delta G$  - énergie d'activation ;  
 $\beta$  - constante de Tafel.

La surtension ( $V - V_0$ ) est définie comme la différence entre le potentiel  $V$  de l'électrode sur laquelle la réaction a lieu et le potentiel d'équilibre  $V_0$  de cette réaction, toutes les deux valeurs étant mesurées dans les mêmes conditions (Pourbaix, 1973).

La constante de Tafel  $\beta$  varie avec la température et il est possible de la décomposer en deux termes (Beaunier, 1979):

$$\frac{1}{\beta} = b + \frac{\delta ZF}{RT} \quad (\text{V.12})$$

avec :  $b$  et  $\delta$  - constantes.

La différence entre les vitesses de dissolution  $v_j$  et  $v_f$  exprimées par l'équation (V.5), est à l'origine de la formation d'un sillon d'attaque intergranulaire. Considérons un métal présentant une modification de la composition chimique au joint de grains, due à la ségrégation. Si l'on admet que la forme mathématique de l'expression pour le courant de dissolution intergranulaire



est identique à celle du courant de dissolution générale, d'après équation (V.6), deux facteurs distincts sont à analyser: différences de la composition et de densités de courant entre la matrice et la zone intergranulaire.

Après l'introduction des formules (V.10) et (V.11), l'équation (V.6) devient :

$$\sin \alpha/2 = \frac{M_s \rho_j}{M_j \rho_s} \exp\left(\frac{V_{oi}}{\beta_j} - \frac{V_{of}}{\beta_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_f - \Delta G_i}{RT}\right) \exp\left(\frac{1}{\beta_f} - \frac{1}{\beta_j}\right) V \quad (V.13)$$

Même si les densités de courant  $i_j$  et  $i_f$  sont identiques, la formation du sillon d'attaque est possible, à condition que :

$$\frac{M_s}{\rho_s} < \frac{M_j}{\rho_j}$$

Or, dans ce cas, la valeur de l'angle du sillon serait constante quel que soit le potentiel électrochimique, contrairement aux résultats expérimentaux. Il faut donc envisager une modification de la densité de courant de dissolution intergranulaire par rapport à celui qui caractérise le matériau massif.

Pour qu'il y ait une variation de l'intensité de l'attaque en fonction du potentiel, il est indispensable que la constante de Tafel de l'équation caractérisant la dissolution du joint soit différente de celle du courant de dissolution générale (V.13).

L'évolution des sillons en fonction du potentiel dépend donc de la relation entre les constantes de Tafel de la matrice et de la zone intergranulaire. Si la constante de Tafel caractérisant la matrice est inférieure à celle du joint, l'attaque intergranulaire augmente (l'angle du sillon diminue) lorsque le potentiel croît. Dans le cas contraire, on observe une diminution de l'attaque pour les potentiels plus élevés.

*Nous rappelons que notre critère de l'intensité de l'attaque intergranulaire est basé uniquement sur la comparaison des angles des sillons. Lors des tests de corrosion libre basés sur des maintiens du métal dans une solution pendant un temps normalisé, la perte de masse est habituellement considérée comme critère de l'intensité d'attaque. Comme la vitesse de dissolution générale dans le domaine transpassif augmente très rapidement lorsque le potentiel augmente, on constate normalement une accélération de l'attaque en fonction du potentiel.*

Faisons, pour simplifier, l'hypothèse, que les surtensions dans les deux parties du matériau considéré, sont identiques. L'équation (V.13) prend alors la forme suivante:

$$\sin \alpha/2 = \frac{M_s \rho_j}{M_j \rho_s} \exp \left( - \frac{\Delta G_f - \Delta G_i}{RT} \right) \exp \left( \frac{1}{\beta_f} - \frac{1}{\beta_j} \right) (V - V_0) \quad (V.14)$$

En résumé, dans notre modèle, le matériau est considéré comme composé de deux parties présentant des comportements électrochimiques différents: d'un part le matériau massif comportant deux parties monocristallines séparées par le joint de grains, d'autre part la zone intergranulaire qui se caractérise par des propriétés différentes vis-à-vis du processus de dissolution par rapport au matériau massif, condition nécessaire pour la formation d'un sillon d'attaque.

### 3. RELATION ENTRE LA SEGREGATION ET LA CORROSION INTERGRANULAIRES

L'équation (V.14) montre que la présence des atomes ségrégués aux joints de grains n'est pas la condition suffisante pour l'apparition d'une corrosion intergranulaire transpassive. Même dans le cas simplifié, où les constantes de Tafel caractérisant les deux parties du matériau sont identiques, il faut que le terme indépendant du potentiel  $\sin (\alpha/2)_0$  soit inférieur à 1 pour que l'attaque ait lieu.

Si le métal ne présente pas de ségrégations intergranulaires, le terme relatif aux compositions chimiques est égal à 1 et, comme il est alors raisonnable d'admettre que les pentes de Tafel sont identiques, l'attaque intergranulaire dépend uniquement de la différence entre les énergies d'activation de dissolution générale et intergranulaire.

Si une ségrégation intergranulaire existe, l'attaque est d'autant plus probable que le rapport  $M_j/\rho_j$  est supérieur à  $M_s/\rho_s$ . La variation du terme  $\frac{M_s \rho_j}{M_j \rho_s}$  est linéaire en fonction de la teneur en espèce ségrégeante aux joints de grains et il est convenable d'admettre que cette relation n'est pas modifiée de façon importante par le terme énergétique (V.14).

*Il semble que notre dernière hypothèse soit valable pour des alliages Fe-Cr-Ni de structure cubique à faces centrées étudiés dans le présent travail. En effet, l'analyse des données bibliographiques et les résultats présentés dans la partie consacrée à la corrosion intergranulaire, montrent que l'attaque intergranulaire est toujours absente dans les alliages ultra-purs à l'état hypereutectique, donc probablement libres de toute modification de composition chimique de la zone intergranulaire par rapport à la matrice. Dans les alliages Fe-Cr-Ni, la corrosion intergranulaire transpassive serait due exclusivement au facteur "chimique", donc aux ségrégations.*

Il est donc possible de comparer les niveaux de ségrégation intergranulaire dans les alliages à un élément ségrégeant dans lesquels la composition en éléments de base est identique, en comparant les sinus des angles d'ouverture des sillons d'attaque.

#### 4. EXEMPLES NUMERIQUES

##### 4.1. Analyse du processus de dissolution dans un bicristal du nickel

Par raison de simplicité, nous proposons de montrer le principe d'utilisation du modèle sur un bicristal de nickel contenant 20  $\mu\text{g/g}$  S. L'échantillon contient un joint symétrique de flexion autour de  $\langle 100 \rangle$ , d'un angle de désorientation  $\theta$  égal à  $53^\circ$ . L'éprouvette est découpée dans le bicristal selon le schéma présenté au chapitre II pour les bicristaux d'acier inoxydable. Nous allons analyser le processus de corrosion intergranulaire ayant lieu sur les faces parallèle et perpendiculaire par rapport à l'axe de flexion. Le bicristal est étudié à l'état brut de fabrication, donc correspondant à un refroidissement lent à partir de la température de solidification.

Les tests de corrosion sont effectués dans la solution 2N d'acide sulfurique à des températures comprises entre 25 et  $55^\circ\text{C}$ . Les potentiels, compris entre 650 et 850 mV/ $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , sont choisis dans le domaine linéaire de la fonction  $\ln I_s = f(V)$ .

Nous avons vérifié, après chaque essai, le rapport des densités des courants de dissolution  $I_s$  et  $I_f$ , en utilisant l'équation (V.8). Ce rapport est toujours égal à  $1 \pm 0,01$ , il n'y a donc pas d'anisotropie des vitesses de dissolution générale entre les surfaces de l'échantillon et les faces latérales des sillons.

Le tableau V.1. montre les résultats des mesures des angles des sillons d'attaque intergranulaire.

Tableau V.1.

T [ $^\circ\text{C}$ ]	25			35			45			55		
E[mV/ $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ]	650	700	850	650	700	800	600	700	800	650	700	800
$\alpha/2 // \langle 100 \rangle$	47	51	63	49	51	61	45	48	61	45	48	59
$\alpha/2 \perp \langle 100 \rangle$	58	63	68	56	59	62	54	56	64	56	57	65

La figure V.4 montre les courbes des vitesses de dissolution des parties: monocristalline et "intergranulaire" (sur les faces parallèle et perpendiculaire à l'axe de flexion) à 25 et  $55^\circ\text{C}$ . La composition de la zone intergranulaire pouvant être modifiée par la ségrégation, nous ne sommes

pas en mesure d'obtenir directement la courbe  $\ln I_j = f(V)$ . Au contraire, il est possible de calculer, en utilisant les relations (V.1) et (V.4), la vitesse de dissolution intergranulaire pour chaque couple (potentiel, température). D'après figure V.4, la relation  $\ln I_j = f(V)$  est approximativement linéaire dans le domaine de potentiels choisi, il est donc justifié d'utiliser l'équation (V.13) pour le calcul des paramètres du processus de dissolution intergranulaire.

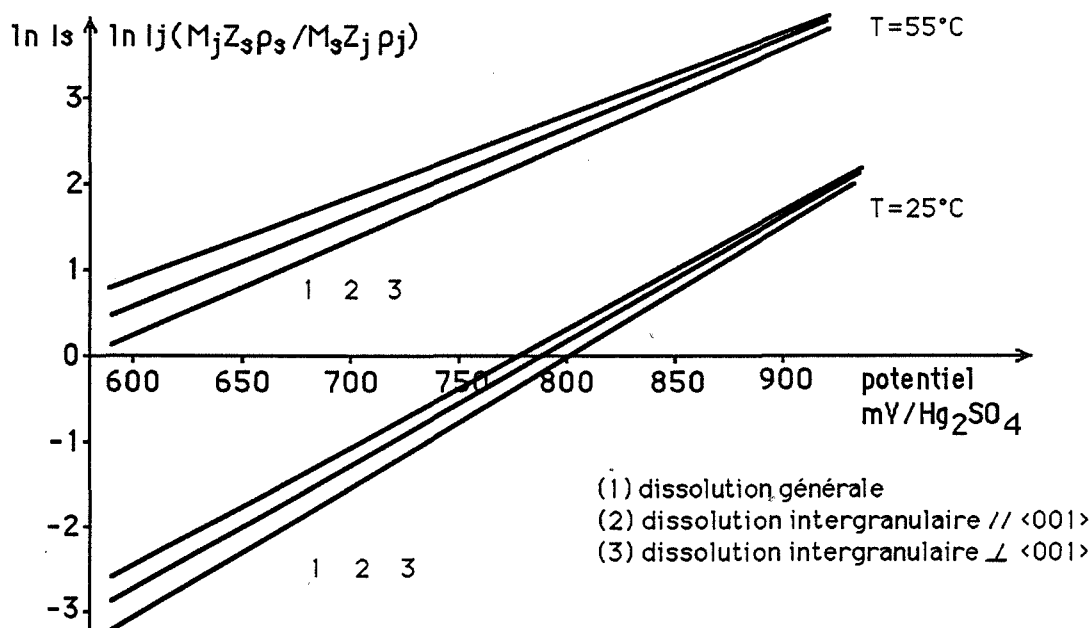


Fig.V.4. Courbes de polarisation de dissolution générale et intergranulaire du bicristal de nickel  $\langle 001 \rangle 53^\circ$  dans l'acide sulfurique 2N

Les pentes des droites indiquent directement les valeurs des constantes de Tafel pour chaque processus de dissolution à la température donnée. En étudiant les variations des  $1/\beta_i$  en fonction de  $1/RT$ , nous pouvons donc les décomposer suivant la relation (V.12). Les résultats sont présentés sur la figure V.5 et dans le tableau V.2. Dans tous les cas, le terme  $\delta_i Z_i$ , représenté par la pente des droites, est le même et la diminution de l'intensité de l'attaque intergranulaire lorsque le potentiel augmente est provoqué par la variation du terme  $b_i$ , indépendant de la température. L'équation (V.14) prend alors la forme suivante :

$$\ln (\sin \alpha / 2) = \ln \left( \frac{M_s \rho_j}{M_j \rho_s} \right) + (b_f - b_j)(V - V_0) - \frac{\Delta G_f - \Delta G_j}{RT} \quad (V.15)$$

En analysant cette relation en fonction de  $1/RT$ , nous pouvons calculer la différence d'énergies de dissolution entre la surface et le joint de grains, ainsi que la composition approximative de la zone intergranulaire, à condition que la constante  $V_0$  soit connue (Fig.V.5 et Tableau V.2). Comme l'intensité de la corrosion intergranulaire à potentiel fixe ne varie pas en

fonction de la température (entre 25 et 55°C), l'énergie globale d'activation est, à l'erreur expérimentale près, identique pour les processus de dissolution générale et intergranulaire.

Tableau V.2.

	T [°C]	$1/\beta_i$	$b_i$	$\delta_i Z_i F$	$V_o$	$\frac{M_{Ni}P_{Ni-S}}{M_{Ni-SP_{Ni}}}$	$c_j(S)$ [% atomique]
dissolution générale	25 35 45 55	0,0151 0,0142 0,0132 0,0125	- 0,0120	67	875 mV/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,92	30
dissolution intergranulaire $\perp <001>$	25 35 45 55	0,0147 0,0137 0,0129 0,0121	- 0,0124	67			
dissolution intergranulaire $// <001>$	25 35 45 55	0,0140 0,0131 0,0124 0,0116	- 0,0130	67			

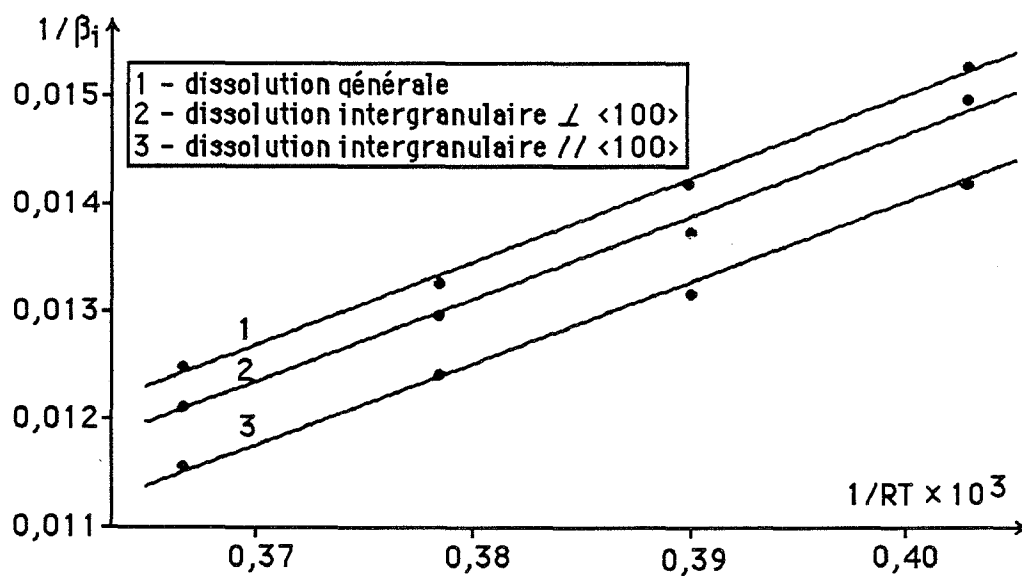


Fig. V.5. Variation de la constante de Tafel en fonction de la température pour les processus de dissolution générale et intergranulaire dans le bicristal  $<001>53^\circ$  de nickel

La forme finale de la relation (V.1) dans le cas du bicristal de nickel est donc la suivante:

$$\sin \alpha/2 = \frac{M_s \rho_j}{M_j \rho_s} \exp (b_f - b_j)(V - V_0) \quad (V.16)$$

Le calcul de la composition chimique de la zone intergranulaire n'est possible que si l'on connaît la constante  $V_0$ . Du fait que dans le cas étudié, l'équation peut être réduite à la forme ci-dessus et que les constantes  $b_j$  caractérisant le processus de dissolution varient suivant l'orientation du joint par rapport à la surface attaquée, il est possible d'estimer la valeur de  $V_0$  en comparant les angles des sillons d'attaque formés sur les deux faces de l'échantillon :  $(\sin \alpha/2)_\perp$  et  $(\sin \alpha/2)_{//}$ , lors du test à potentiel fixe. Ainsi :

$$V_0 = V + \frac{\ln \frac{(\sin \alpha/2)_\perp}{(\sin \alpha/2)_{//}}}{b_{j\perp} - b_{j//}} \quad (V.17)$$

Les calculs effectués pour chaque couple potentiel-température étudiée, donnent la valeur moyenne de  $V_0$  égale à  $875 \pm 50$  mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le rapport  $\frac{M_s \rho_j}{M_j \rho_s}$  est égal à  $0,92 \pm 0,03$ . En considérant le soufre comme le seul élément ségrégeant, nous pouvons calculer sa concentration au joint suivant la relation :

$$c_s = \frac{(M/\rho)_{Ni-S} - (M/\rho)_{Ni}}{(M/\rho)_S - (M/\rho)_{Ni}} \quad (V.18)$$

La concentration intergranulaire en soufre est proche de 30 % atomiques, valeur compatible avec les données bibliographiques obtenues par les méthodes directes d'étude des ségrégations (Beaunier et coll., 1984).

#### **4.2. Etude de la ségrégation du silicium dans les bicristaux de flexion $\langle 001 \rangle 20^\circ$ d'acier inoxydable 17-13 contenant entre 0,05 et 0,85% Si**

Notre objectif est de comparer les résultats de corrosion intergranulaire et de spectrométrie Auger, afin de vérifier la relation proposée dans § 1.3 entre l'intensité de l'attaque transpassive et le niveau de la ségrégation intergranulaire. Les échantillons choisis pour cette démonstration sont les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle 20^\circ$ , d'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni contenant entre 0,05 et 0,85% Si. Les tests de corrosion sont effectués sur la face perpendiculaire

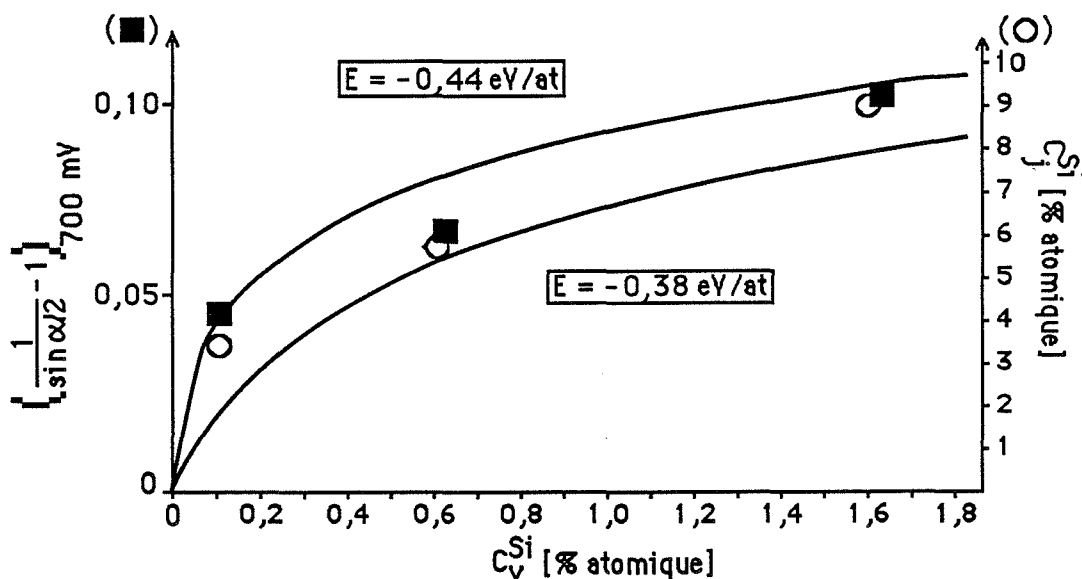


Fig. V.6. Evolution de la concentration du silicium au joint  $\langle 001 \rangle 20^\circ$  de l'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni et de l'intensité de la corrosion intergranulaire en fonction de la teneur volumique en Si (traitement thermique - 24 h 600°C/eau)

au plan du joint et à l'axe de flexion, dans la solution 2N d'acide sulfurique à 50°C à 700 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, après le maintien de 24 heures à 600°C suivi d'un refroidissement dans l'eau.

La figure V.6 présente la relation entre l'angle des sillons et la concentration du silicium aux joints de grains, en fonction de la teneur volumique en Si. Les mesures de la concentration du silicium au joint de grains ont été effectuées par spectrométrie Auger (Chapitre II). Malgré le petit nombre de résultats, il semble que l'évolution de la concentration du silicium au joint de grains soit décrite de façon satisfaisante par les variations des sillons d'attaque intergranulaire.

En utilisant l'équation de Mc Lean sous la forme proposée par Nowicki et Biscondi (1988) et discutée dans le chapitre I :

$$\frac{t_K}{1-t_K} = \frac{t_0}{1-t_0} \exp(-E_s/kT)$$

avec  $t_i$  = taux d'occupation des sites du type K dans le joint ( $t_K$ ) et en volume ( $t_0$ ), nous sommes en mesure de calculer l'énergie de ségrégation intergranulaire du silicium dans le joint étudié.

Dans les joints de grains de flexion  $\langle 001 \rangle$ , un seul type de sites intergranulaires est susceptible de recevoir les atomes ségrégés (Nowicki, communication personnelle), nous avons donc :

$$t_K = t_j = N_j/Q_j$$

En définissant par  $c_j^0$  le rapport du nombre des sites favorables à la ségrégation au nombre total des sites intergranulaires (par unité d'aire du joint) :

$$c_j^0 = Q_j/Q$$

nous avons donc, si  $c_j = N_j/Q$  :

$$t_j = c_j/c_j^0.$$

En volume, tous les sites étant considérés comme identiques, le nombre des sites favorables aux atomes Si est égal au nombre total des sites et :  $t_0 = c_v$ .

La forme de l'équation de McLean que nous utilisons est donc la suivante:

$$\frac{c_j}{c_j^0 - c_j} = \frac{c_v}{1 - c_v} \exp(-E_s/kT)$$

Le problème d'estimation de  $c_j^0$ , en fonction de la nature du système et de la structure du joint sera discuté en détail dans le chapitre suivant. Le calcul s'effectue en utilisant les résultats des simulations de structure des joints de grains avec les atomes ségrégés (Nowicki, communication personnelle). Dans le joint étudié, la concentration maximale du silicium est proche de 0,11.

D'après les résultats de l'analyse Auger, l'énergie de ségrégation du silicium dans le joint de grains symétrique de flexion  $\langle 001 \rangle 20^\circ$  de l'acier inoxydable Fe-17Cr-13Ni est comprise entre -0,38 et -0,44 eV/atome (Fig.V.6) Cette valeur est comparable avec celles calculées pour d'autres systèmes de structure cubique à faces centrées présentant les ségrégations intergranulaires d'éléments de substitution : par exemple l'énergie moyenne de ségrégation du bismuth dans des joints de flexion  $\langle 001 \rangle$  dans le cuivre est proche de -0,70 eV/atome (Fraczkiewicz, 1986).

#### **4.3. Interprétation de la relation entre la teneur volumique en silicium et la corrosion intergranulaire dans les aciers inoxydables et les alliages Ni-Si**

Les aciers inoxydables austénitiques au silicium et les alliages Ni-Si subissent, dans les conditions transpassives, une corrosion intergranulaire dont l'intensité dépend fortement de la teneur en silicium (Chapitre I). L'intensité de l'attaque intergranulaire, lors des essais effectués à



potentiel fixe, passe par un maximum lorsque la teneur volumique en silicium est égale à 1% en masse.

L'explication que nous proposons est basée sur l'hypothèse que l'attaque résulte d'une ségrégation intergranulaire du silicium. Nous admettons en plus que cette ségrégation peut être décrite par le modèle de McLean de ségrégation d'équilibre (Chapitre I). La valeur de l'énergie de ségrégation utilisée est celle que nous avons calculée pour le cas de ségrégation intergranulaire du silicium dans le joint  $\langle 001 \rangle 20^\circ$  de l'acier inoxydable 17Cr-13Ni (-0,41 eV/atome). Nous prenons pour  $c_j^0$ , la valeur de 11 % atomiques, calculée dans le paragraphe précédent dans le cas d'un joint de structure connue.

Nous montrerons dans le chapitre suivant que l'analyse de la dissolution intergranulaire dans les aciers inoxydables permet des simplifications identiques que dans le cas du système Ni-S discuté au § 1.4.2. La formation d'un sillon intergranulaire résulte donc essentiellement de la différence des compositions chimiques entre le joint et la matrice. Pour simplifier la démonstration, nous admettons que le terme exponentiel de l'équation (V.11) est égal à 1 (hypothèse valable pour  $V$  proche de  $V_0$  ou pour  $b_f \approx b_j$ ).

L'évolution du volume atomique moyen dans la zone intergranulaire est une fonction linéaire de la concentration en espèce ségrégeante, à condition que la proportion des éléments majeurs de l'alliage (Fe, Cr, Ni) au joint soit la même que dans le volume. Nous désignons le volume atomique moyen de la matrice Fe-Cr-Ni (ou Ni, dans le cas des alliages Ni-S) par  $(M/\rho)_M$  et celui du silicium - par  $(M/\rho)_{Si}$ . Nous avons donc, si le silicium est le seul élément ségrégeant :

$$\sin \alpha/2 = \frac{c_v [(M/\rho)_{Si} - (M/\rho)_M] + (M/\rho)_M}{c_j [(M/\rho)_{Si} - (M/\rho)_M] + (M/\rho)_M}$$

D'après la théorie de McLean, la concentration de l'espèce ségrégeante au joint est égale à :

$$c_j = \frac{c_v c_i^0 \exp(-E_s/RT)}{1 - c_v + c_v \exp(-E_s/RT)}$$

En combinant ces deux équations, nous pouvons donc calculer l'évolution de l'intensité de l'attaque intergranulaire en fonction de la teneur volumique en espèce ségrégeante. Les résultats, relatifs au processus de ségrégation d'équilibre à 600°C, sont résumés dans la figure V.7. La courbe de l'évolution de l'intensité de l'attaque intergranulaire en fonction de  $c_v$  (Si) présente un maximum qui se situe aux alentours de 2 % atomiques (1 % en masse environ). En ce qui concerne la position du maximum, l'accord de notre résultat avec les données bibliographiques est donc parfait.

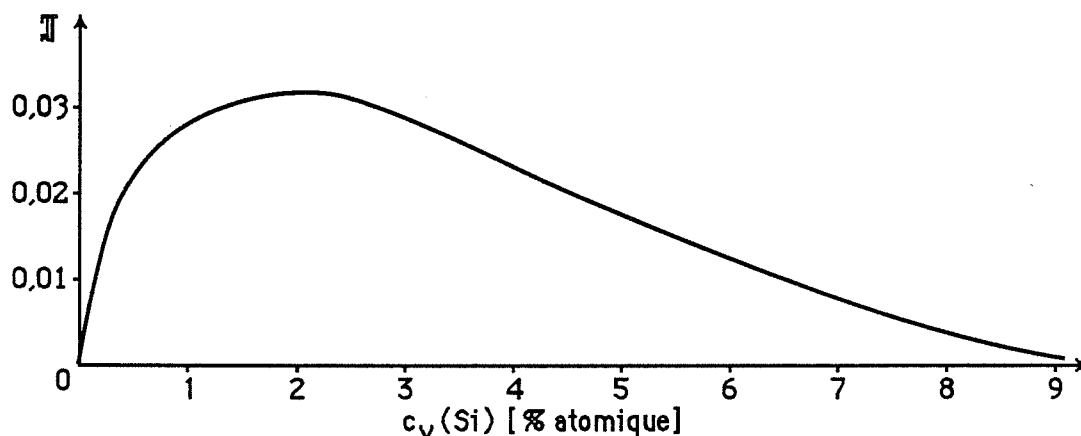


Fig. V.7. Relation entre l'intensité de l'attaque intergranulaire et la teneur volumique en silicium dans un acier inoxydable austénitique - prévision théorique

## 5. DISCUSSION

Le modèle de dissolution intergranulaire que nous venons de présenter est basé sur le même concept théorique - imposé par les observations expérimentales des sillons d'attaque - que le modèle proposé par Beaunier (1979). Nous décrivons donc la formation du sillon d'attaque comme conséquence de l'existence d'une vitesse de dissolution caractérisant le joint de grains, différente de la vitesse de dissolution générale. L'angle du sillon d'attaque, stable en fonction du temps, à condition que les paramètres électrochimiques du processus soient constants, est donc considéré comme critère de l'intensité de la corrosion intergranulaire.

A cause de simplifications adoptées dans le modèle de Beaunier, son utilisation est limitée aux seuls systèmes ne présentant pas de ségrégations intergranulaires. Or, l'expérience montre l'absence des sillons d'attaque après les tests de corrosion transpassive dans les matériaux de très haute pureté. Il apparaît donc que ce type d'attaque est lié plutôt aux variations locales de composition chimique qu'aux différences d'énergies de dissolution entre la matrice et le joint. De plus, les hypothèses admises par Beaunier rendent impossible l'explication théorique du phénomène de variation de l'angle du sillon en fonction du potentiel, observé dans tous les cas connus de la corrosion transpassive.

Le modèle que nous proposons permet, malgré l'adoption des hypothèses simplificatrices inévitables à cause de la complexité de l'équation électrochimique de dissolution, de donner une explication théorique des données expérimentales. En particulier, nous admettons l'égalité du paramètre  $V_0$  dans la matrice et dans la zone intergranulaire. Cette hypothèse est sans doute la plus discutable dans les systèmes, où à cause d'une ségrégation, le joint de grains a une composition chimique fortement modifiée par rapport à la matrice. Cependant, cette simplification n'exclut pas, comme le montrent les exemples numériques, une interprétation correcte des résultats expérimentaux.

Notre modèle met en évidence la variation significative des deux paramètres des équations électrochimiques de dissolution générale et intergranulaire : la constante de Tafel ( $1/\beta$ ) et la composition chimique, exprimée par le volume atomique moyen ( $M/\rho$ ). La variation de la composition chimique entre la matrice et le joint n'est pas indispensable du point de vue du formalisme mathématique, pour la formation d'un sillon d'attaque. La possibilité d'une corrosion intergranulaire transpassive dans les métaux sans ségrégations n'est donc pas exclue.

Nous avons proposé l'application de notre modèle à l'analyse du phénomène de dissolution intergranulaire dans les alliages différents : Ni-S, Ni-Si et acier inoxydable - silicium. La description de la corrosion intergranulaire dans un bicristal de nickel contenant du soufre (§ 1.4.1) montre le principe général de l'application du modèle à l'aide des résultats expérimentaux de la corrosion transpassive à potentiel et température variables. Nous mettons en évidence l'égalité des énergies d'activation des dissolutions générale et intergranulaire. Cette égalité se traduit par l'absence des variations de l'intensité d'attaque en fonction de la température à potentiel fixe. Dans les paragraphes qui suivent, la même résultat sera trouvé pour le cas d'aciers inoxydables au silicium. La variation de l'intensité d'attaque en fonction du potentiel étant provoquée par le terme indépendant de la température de la constante de Tafel (V.10), il est possible de réduire l'équation de dissolution à une forme très simple permettant le calcul de la constante  $V_0$  et la variation de la composition chimique entre le joint et la matrice. Le résultat indiquant la concentration intergranulaire en soufre de 30% atomiques, est parfaitement compatible avec les données bibliographiques.

La relation entre la composition de la zone intergranulaire et l'intensité d'attaque, postulée au paragraphe 1.3, est vérifiée sur les bicristaux de l'acier inoxydable 17Cr-13Ni contenant entre 0,05 et 0,85% Si. L'évolution de l'attaque intergranulaire en fonction de la teneur volumique en silicium et les résultats d'analyse au spectromètre Auger, montrent que la corrosion intergranulaire peut être considérée comme critère de comparaison des niveaux de ségrégation dans un alliage. Une telle analyse comparative n'est valable que dans le cas où tous les essais sont effectués à potentiel identique.

Enfin, l'application du modèle électrochimique de dissolution et de la théorie de ségrégation d'équilibre de McLean, a permis d'interpréter qualitativement les résultats expérimentaux concernant l'évolution de l'intensité de la corrosion intergranulaire transpassive des aciers inoxydables austénitiques et du nickel en fonction de la teneur volumique en silicium. Notre analyse, basée sur l'hypothèse que le silicium est le seul élément ségrégeant et que la composition moyenne en éléments majeurs (Fe - Cr - Ni) est identique au joint et dans la matrice, conduit à un résultat très proche du comportement expérimental décrit dans le chapitre I.

La discussion des possibilités d'utilisation du modèle dans les aciers inoxydables sera présentée dans le chapitre suivant, consacré au rôle de la composition des aciers inoxydables dans le processus de corrosion intergranulaire.

CHAPITRE VI  
**CORROSION INTERGRANULAIRE**



## **1. INFLUENCE DE LA TENEUR EN SILICIUM SUR L'INTENSITE DE L'ATTAQUE INTERGRANULAIRE**

### **1.1. Aciers polycristallins à l'état hypereutectique**

1.1.1. Test potentiostatique dans  $H_2SO_4$

1.1.2. Test Huey

### **1.2. Influence de la durée de maintien à 1200°C**

1.2.1. Test potentiostatique dans  $H_2SO_4$

1.2.2. Test Huey

### **1.3. Corrosion intergranulaire des bicristaux - relation avec la teneur en chrome**

### **1.4. Discussion**

## **2. ANALYSE DE LA SEGREGATION INTERGRANULAIRE DU SILICIUM**

### **2.1. Cinétique de la ségrégation du silicium**

### **2.2. Influence du potentiel et de la température - application du modèle de dissolution intergranulaire**

### **2.3. Discussion**

## **3. RELATION ENTRE LA STRUCTURE DU JOINT ET LA SEGREGATION DU SILICIUM**

### **3.1. Critères de comparaison des résultats des tests de corrosion intergranulaire effectués sur différents échantillons bicristallins**

3.1.1. Critère électrochimique

3.1.2. Critère lié à la teneur en chrome de l'alliage

3.1.3. Critère lié à la teneur en silicium

3.1.4. Traitement thermique

3.1.5. Influence de l'anisotropie des vitesses de dissolution générale

### **3.2. Joints de flexion symétriques autour de $\langle 001 \rangle$**

3.2.1. Présentation des résultats

3.2.2. Interprétation

3.2.2.1. Estimation de la concentration limite en silicium au joint en fonction de l'angle de désorientation

3.2.2.2. Calcul de l'énergie de ségrégation en fonction de l'angle de désorientation dans les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$

3.2.2.3. Relation entre l'orientation du plan du joint et la ségrégation dans les bicristaux symétriques de flexion  $\langle 001 \rangle$

### **3.3. Joints asymétriques de flexion autour de $\langle 001 \rangle$**

### **3.4. Discussion**

## **4. CONCLUSIONS**



*D'après les résultats bibliographiques résumés dans le chapitre I, le silicium est considéré comme le principal responsable de la corrosion intergranulaire transpassive d'aciers inoxydables. En revanche, l'influence d'impuretés présentes simultanément dans les aciers n'est pas bien connue, en particulier à l'état hypereutecté, où l'existence d'une précipitation de carbures peut être exclue. Nous proposons donc d'étudier la corrosion intergranulaire dans les aciers au silicium, présentant différentes teneurs en carbone et en phosphore, afin de mettre en évidence le rôle du silicium dans le processus de corrosion intergranulaire. Comme l'intensité d'attaque dépend de façon importante des conditions électrochimiques (potentiel), cette étude est menée en majeure partie sur la base du test potentiostatique de corrosion dans l'acide sulfurique.*

*Nous admettons que la formation des sillons est due aux mécanismes décrits dans le chapitre précédent. Nous excluons donc de notre discussion les phénomènes de corrosion intergranulaire en présence de précipités d'une nouvelle phase aux joints.*

*La figure VI.1 présente des exemples de sillons d'attaque intergranulaire dans les alliages étudiés. Dans tous ces cas, la géométrie des sillons correspond au schéma de la figure V.1. Il est donc possible de déterminer facilement les angles d'ouverture, le meilleur critère de comparaison des intensités d'attaque intergranulaire (Chapitre V).*

## **1. INFLUENCE DE LA TENEUR EN SILICIUM SUR L'INTENSITE DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE**

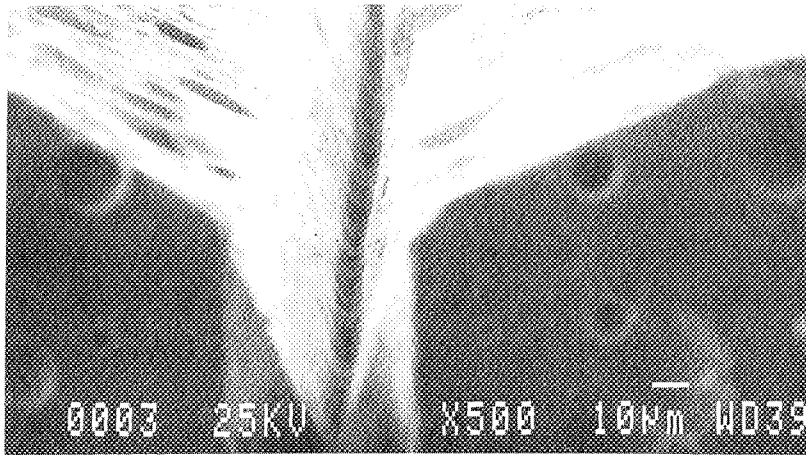
### **1.1. Aciers polycristallins à l'état hypereutecté (1h - 1200°C/eau)**

#### **1.1.1. Test potentiostatique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

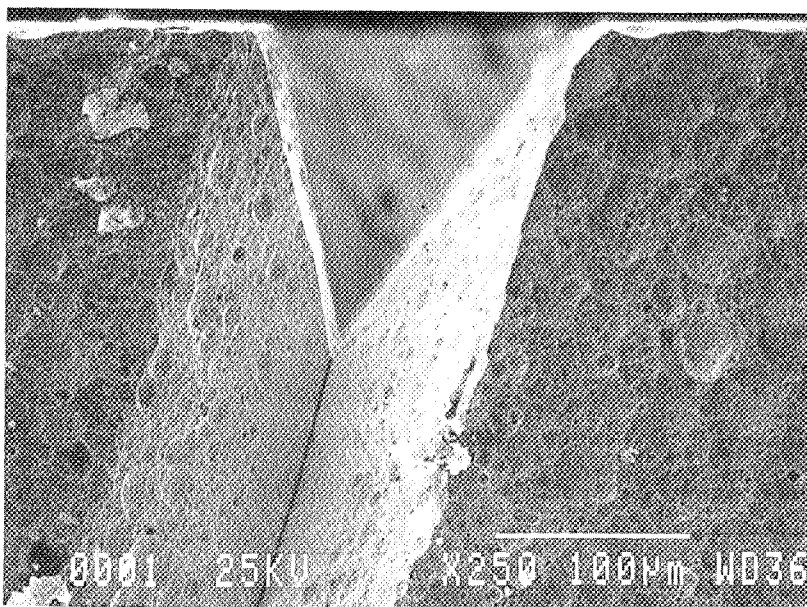
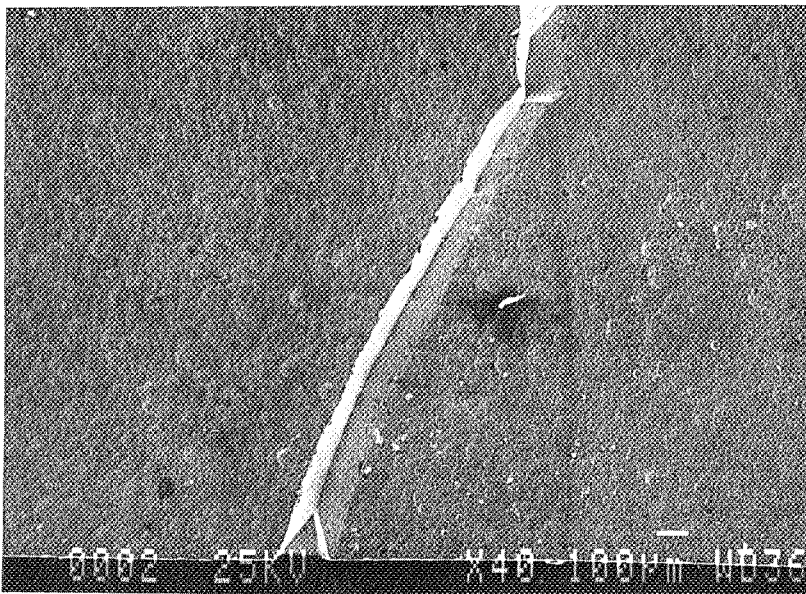
Quelle que soit la pureté de l'acier, la relation que nous trouvons entre la teneur en silicium et l'angle des sillons d'attaque est en accord avec les données bibliographiques : les aciers à 1% Si environ présentent la corrosion intergranulaire la plus forte. Le tableau VI.1 montre les résultats des mesures d'angles de sillons dans les nuances étudiées. Ces résultats sont des moyennes sur environ 30 sillons dans chaque échantillon.

Dans les nuances contenant 1% Si (U16-1Si, 17-13-1Si, 0P-1Si et 100P-1Si), le silicium semble déterminer l'intensité de l'attaque : les différences entre les angles moyens des sillons sont relativement faibles malgré de fortes différences entre les teneurs en impuretés (Tableau II.1).

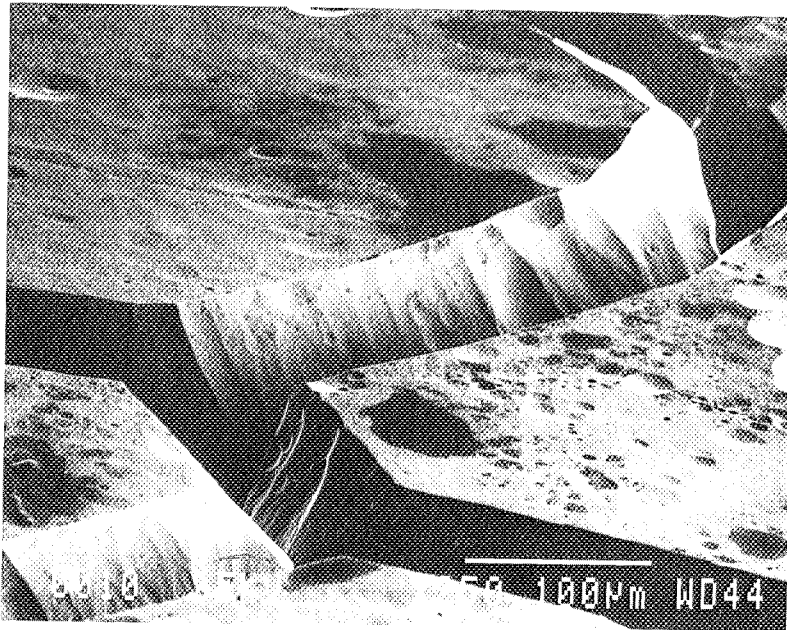




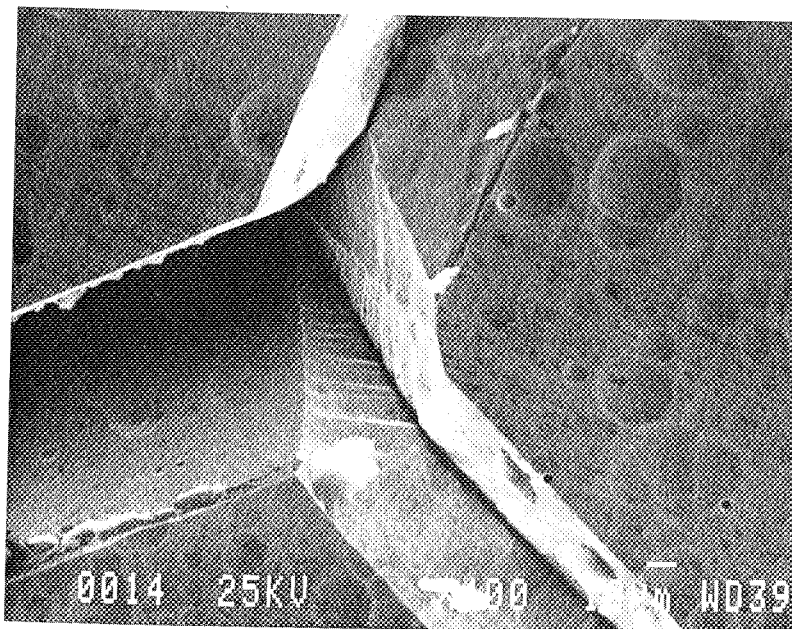
(a) Bicristal N°33 - 1<sup>ère</sup> attaque à 700 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2<sup>e</sup> attaque à 600 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



(b) Bicristal N°30 - attaque dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/2N à 600 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

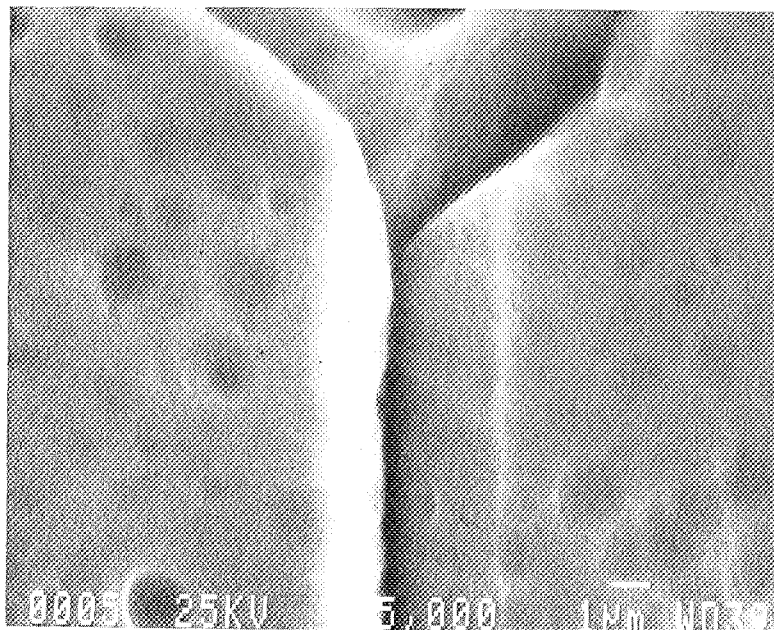


(c) Alliage 0P-1Si, attaque dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/2N à 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

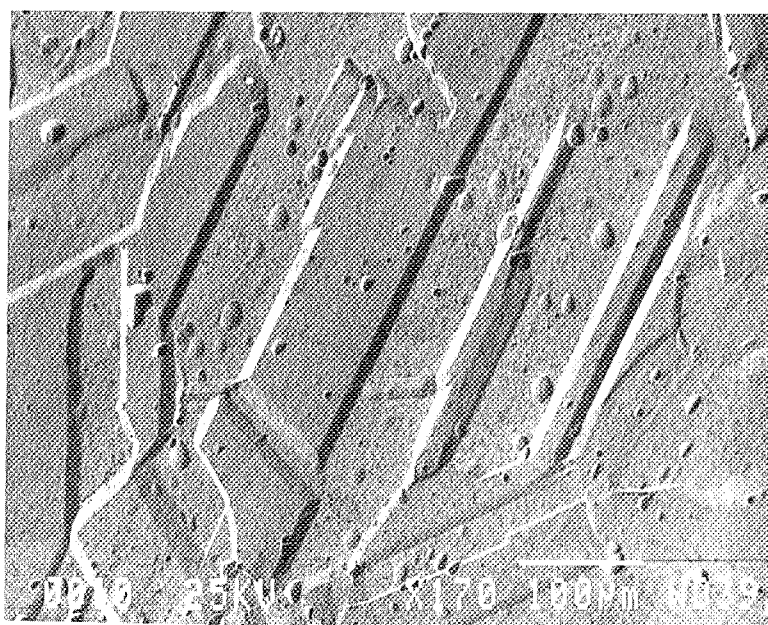


(d) Alliage 100P-1Si, attaque dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/2N à 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig. VI.1. Faciès d'attaque intergranulaire transpassive



*Fig.VI.2. Acier U16, 1h 1200°C/eau, test potentiostatique  $H_2SO_4/2N$ , 50°C, 650 mV/ $Hg_2SO_4$*



*Fig.VI.3. Acier 17-13-03Si, 1h 1200°C/eau, test potentiostatique  $H_2SO_4/2N$ , 50°C, 650 mV/ $Hg_2SO_4$*

Au contraire, dans le domaine des concentrations entre 0 et 0,6% Si, la présence d'impuretés joue un rôle nettement plus important dans la formation des sillons. Le silicium n'est plus le seul élément déterminant l'intensité de l'attaque. Ainsi, l'acier 17-13-03Si ne subit aucune corrosion intergranulaire dans les conditions choisies, bien que sa teneur en silicium soit nettement supérieure à celle de l'acier U16 à 0,095% Si qui présente une attaque assez importante, mais beaucoup plus irrégulière que les aciers contenant 1% Si (Tableau VI.1 et Fig.VI.2). Rappelons (Tableau II.1), que ces deux aciers ont des teneurs en phosphore et en carbone très différentes. Comme l'acier ultra-pur 100P-0Si contenant 110 µg/g P ne présente pas de corrosion intergranulaire, nous pensons que la teneur en carbone relativement élevée de l'acier U16 est à l'origine de l'attaque des joints de grains dans l'acide sulfurique.

**Tableau VI.1. Intensité de la corrosion intergranulaire  $\left(\frac{1}{\sin \alpha/2} - 1\right)$  des aciers hypereutectiques**

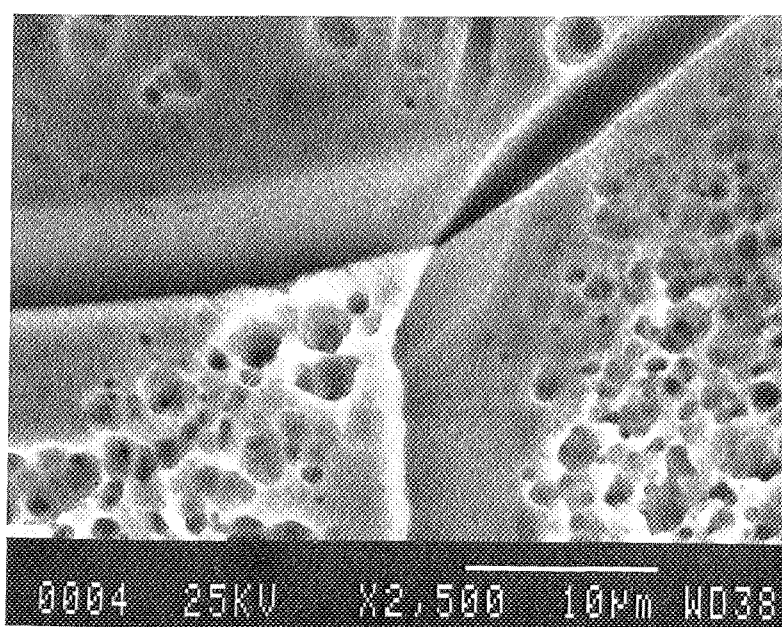
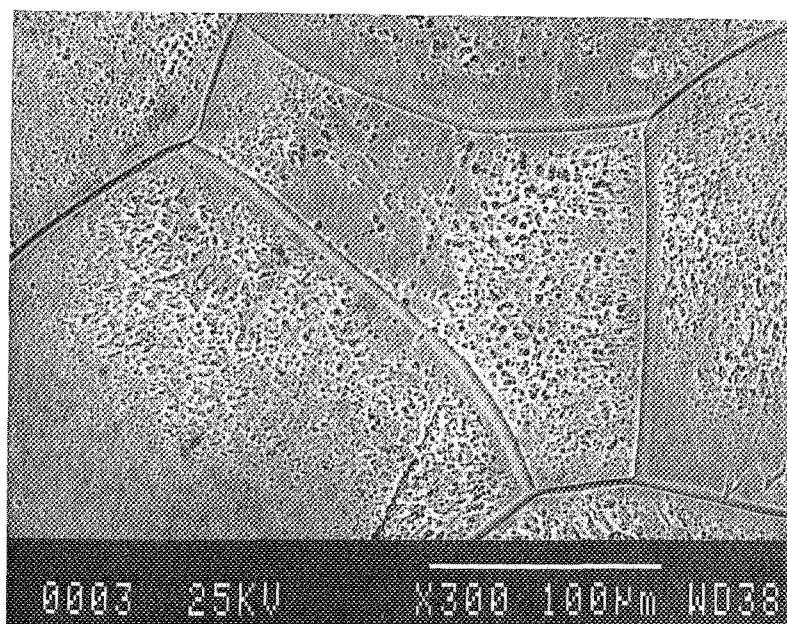
Acier	Traitement thermique			
	1h 1200°C/eau		24h 1200°C/eau	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	HNO <sub>3</sub> **	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	HNO <sub>3</sub> **
U16	0,22	3,45	0,22	N.A.
U16-01Si	0,21	2,37	0,27	4,76
U16-06Si	0,41	N.A.	0,56	N.A.
U16-1Si	0,64	1,25	0,86	2,33
U16-2Si	0	0,41	0	0,56
U16-4Si	0	0	0	0
17-13-0Si	0	0	0	4,02
17-13-03Si	0	0	0	2,63
17-13-1Si	0,60	1,29	0,62	1,37
1Si-0P	0,48	0,05	0,50	0,05
1Si-100P	0,52	0,05	0,55	0,05
0Si-50P	0	N.A.	0	N.A.
0Si-100P	0	0	0	0

\* test potentiostatique à 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

\*\* test Huey

N.A. - non analysé

Dans les nuances contenant 1% Si, pratiquement tous les joints de grains sont attaqués. Cependant, une dispersion des résultats de l'ordre de  $\pm 30\%$  par rapport à la valeur moyenne suggère que le niveau de ségrégation varie en fonction de la structure des joints.



*Fig.VI.4. Acier U16, 1h 1200°C/eau, test Huey - 2 périodes de 48 heures*



Les joints des macles ne sont jamais corrodés. La formation de marches à l'intersection des macles avec la surface résulte d'une différence des vitesses de dissolution générale de deux côtés du joint (Fig.VI.3).

Conformément aux données bibliographiques, nous n'avons constaté aucune attaque intergranulaire dans les aciers contenant 2 et 4% Si hypereutectés, malgré des teneurs en carbone proches de 200  $\mu\text{g/g}$ .

Le traitement de "trempe lente" (Chapitre II) appliqué après un maintien d'une heure à 1200°C, ne conduit à aucune modification mesurable des angles des sillons par rapport à l'état hypereutecté.

### 1.1.2. Test Huey

Contrairement aux prévisions, les résultats du test Huey présentent plusieurs différences qualitatives par rapport au test potentiostatique dans l'acide sulfurique. Dans les aciers de pureté industrielle, la corrosion intergranulaire est la plus forte dans les nuances à bas silicium (Fig.VI.4). Les valeurs des angles des sillons mesurées dans les aciers **U16** et **U16-01Si**, égales en moyenne à 25° indiquent une vitesse de dissolution des joints deux à trois fois plus rapide que dans l'acier **U16-1Si** (angle moyen  $\approx 60^\circ$ ).

Un autre résultat intéressant concerne le comportement de l'acier **U16-2Si** vis-à-vis de la corrosion intergranulaire. Cet acier présente une corrosion intergranulaire relativement forte ( $\alpha \approx 80-100^\circ$ ). Or, les aciers dont les teneurs en silicium sont supérieures à 1% sont généralement considérés insensibles à la corrosion intergranulaire transpassive (Chapitre I).

Contrairement aux données bibliographiques, nous observons donc une diminution progressive de l'intensité de l'attaque dans l'acide nitrique 14,4N lorsque la teneur en silicium augmente. Les résultats sont résumés dans le tableau VI.1 et schématisés sur la figure VI.5 qui met en évidence les différences entre les deux types de tests utilisés.

Le comportement vis-à-vis de la corrosion intergranulaire lors du test Huey des aciers de haute pureté (Tableau II.1 - groupe II) hypereutectés est presque le même que dans le test potentiostatique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Tableau VI.1).

Les alliages ultra-purs (Tableau II.1 - groupe III) contenant du silicium (1%) ne subissent qu'une très faible corrosion intergranulaire ( $\alpha \approx 140^\circ$ ), qui n'est pas modifiée par la présence éventuelle de 100  $\mu\text{g/g}$  P.

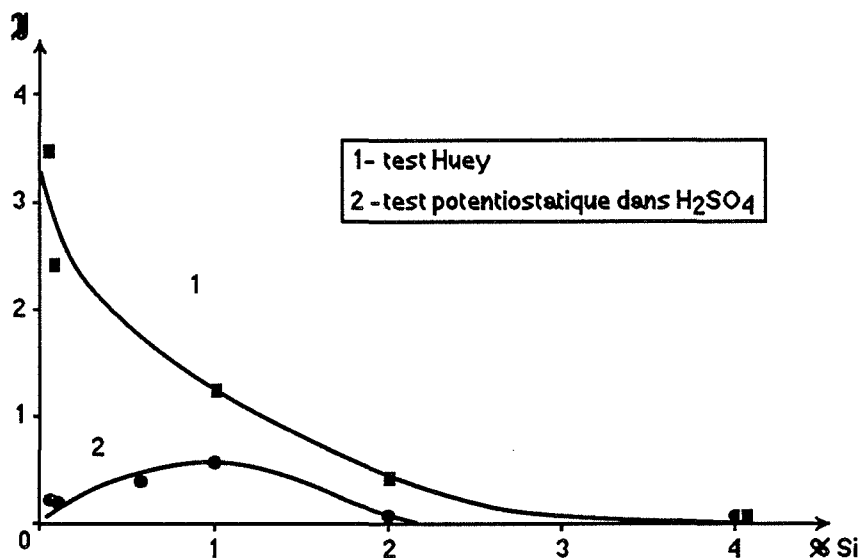


Fig. VI.5. Intensité de l'attaque intergranulaire transpassive des aciers de pureté industrielle (groupe I) hypereutectés (1h - 1200°C/eau), testés dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (potentiel imposé dans le domaine transpassif) et dans HNO<sub>3</sub> (potentiel libre)

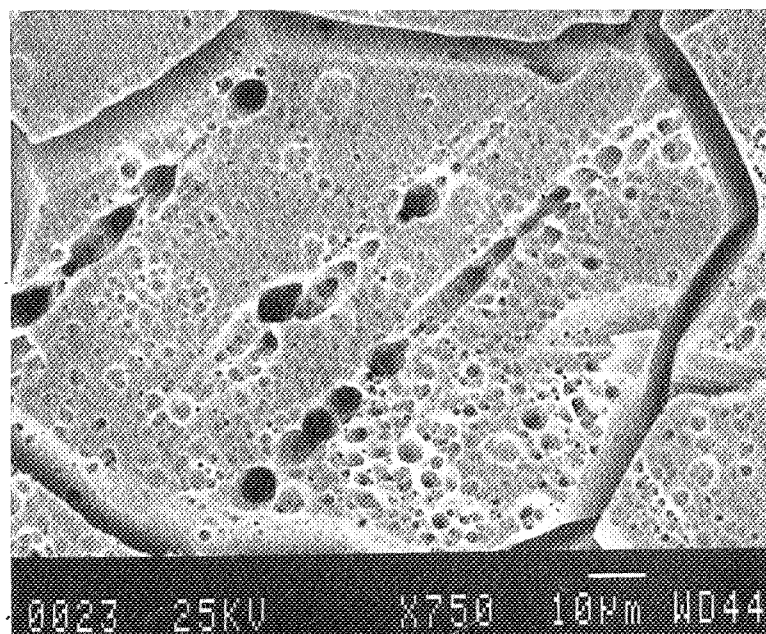
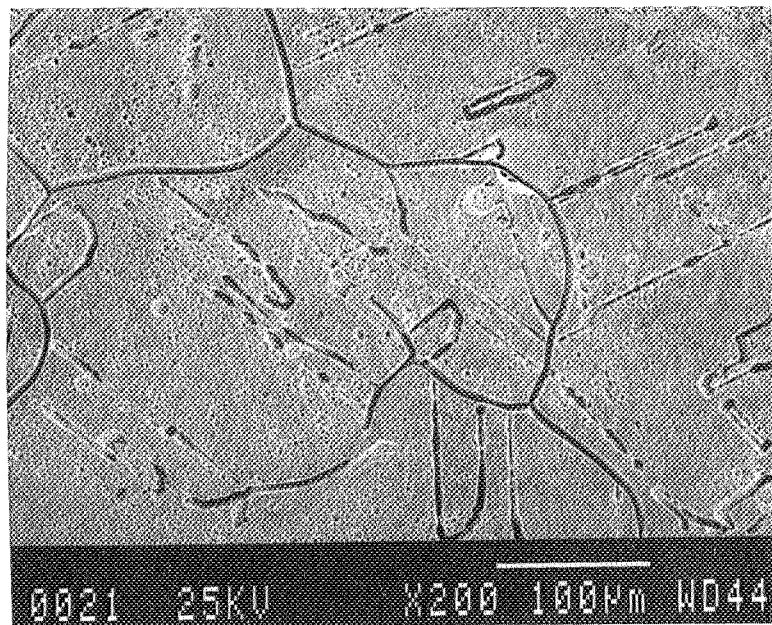
Contrairement au test dans l'acide sulfurique, les joints de macles subissent parfois une attaque très importante dont le faciès est différent de celui de la corrosion des joints de grains. Il apparaît (Fig. VI.6) que l'origine de cette attaque se situe aux figures de corrosion (Chapitre IV) qui se forment le long des joints de macles. L'évolution de ces figures dont la taille est nettement supérieure à celle des figures formées à l'intérieur des grains, se fait probablement selon le même mécanisme que l'évolution des cavités intragranulaires (Chapitre IV)

En raison du caractère assez irrégulier des cavités formées par ce type d'attaque, particulièrement lorsque les maintiens dans le milieu corrosif sont longs (test Huey - 5 périodes de 48 heures), on a l'impression d'une corrosion plutôt intragranulaire.

## 1.2. Influence de la durée de maintien à 1200°C

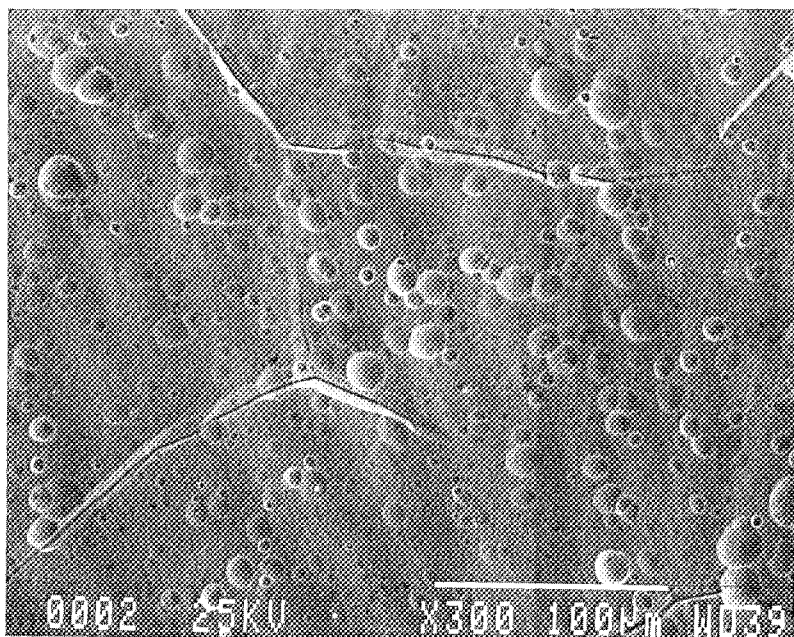
### 1.2.1. Test potentiostatique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tous les aciers étudiés présentent une légère évolution de la corrosion intergranulaire lorsque les maintiens à 1200° sont prolongés jusqu'à 24 heures. L'attaque devient plus forte (Tableau VI.1) et plus régulière : les angles moyens des sillons d'attaque s'approchent de ceux qui caractérisent les nuances contenant 1% Si. Signalons aussi l'apparition d'une très faible corrosion intergranulaire dans les aciers 17-13-0Si et 17-13-03Si non attaqués après le traitement pendant une heure à 1200°C (Fig. VI.7). Cette attaque ne concerne que très peu de joints.

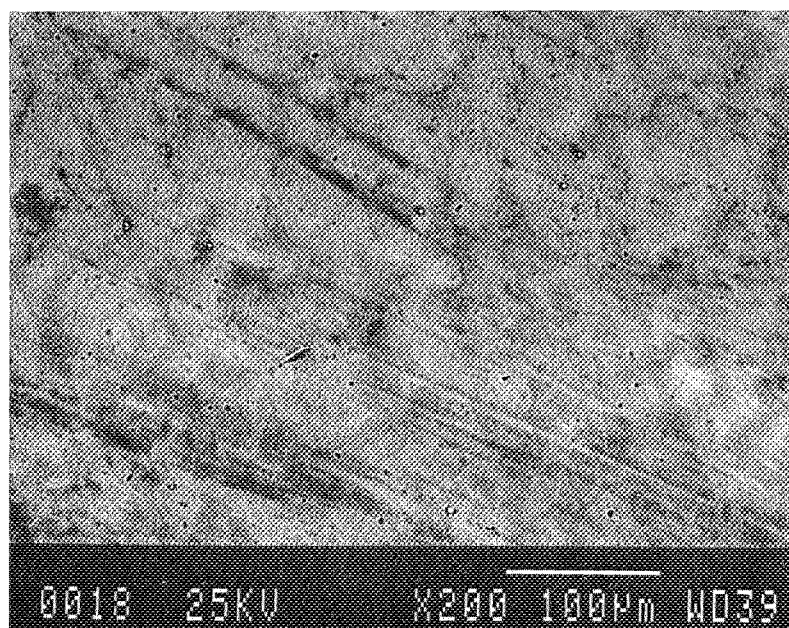


*Fig. VI.6. Attaque des joints de macles dans l'acier U16-01Si hypetrempé (1h 1200°C/eau, test Huey, 1 période de 48 heures)*

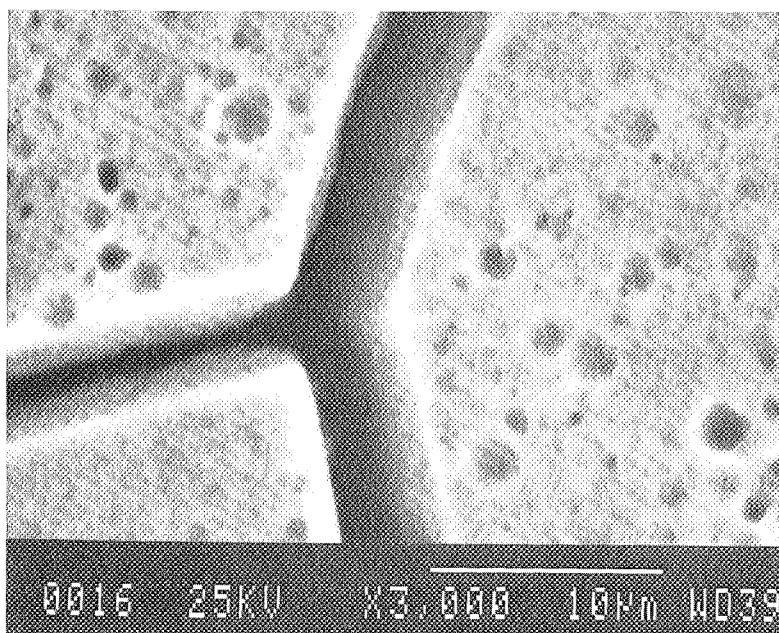
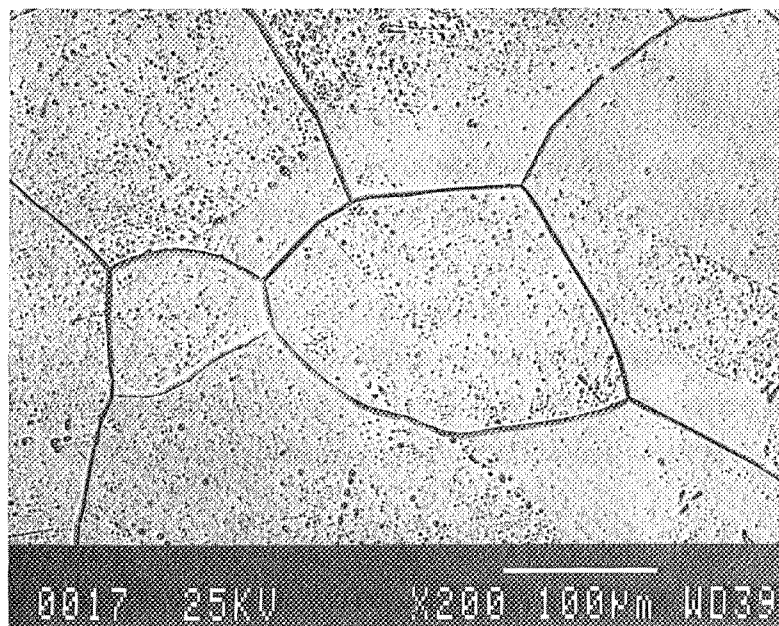




*Fig. VI.7. Acier 17-13-0Si, 24h 1200°C/eau, test potentiostatique dans  $H_2SO_4/2N$ ,  $T=50^\circ C$ , 650 mV/ $Hg_2SO_4$*



*Fig. VI.8a. Acier 17-13-0Si, 1h 1200°C/eau, test Huey, 1 période de 48 heures*



*Fig. VI.8 b et c. Acier 17-13-0Si, 24h 1200°C/leau, test Huey - 1 période de 48 heures*

Une prolongation du traitement jusqu'à 48 heures ne provoque aucune modification par rapport au traitement de 24 heures.

### 1.2.2. Test Huey

L'évolution de l'intensité de la corrosion intergranulaire en fonction du temps de maintien à 1200°C lors du test Huey est particulièrement nette dans les **aciers du groupe II**. Rappelons que les nuances **17-13-0Si** et **17-13-03Si** étaient sans attaque intergranulaire après 1 heure à 1200°C (Fig.VI.8a). La prolongation du traitement jusqu'à 24 heures provoque l'apparition d'une corrosion très importante caractérisée par des angles de sillons de l'ordre de 20-30° (Fig.VI.8b et c). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles qui caractérisent l'acier **17-13-1Si**, qui dans des conditions identiques subit une évolution relativement faible (Tableau VI.1).

Les analyses Auger, effectuées sur l'acier **17-13-0Si** après 1 et 24 heures à 1200°C n'ont montré aucune différence importante de la composition des joints de grains entre les deux états. En particulier, les teneurs en silicium (4,4 et 4,7% atomiques respectivement) sont presque les mêmes. Néanmoins, l'acier traité pendant 24 heures à 1200° présente une teneur en chrome aux joints, légèrement supérieure à celle de l'acier qui a subi le traitement de une heure à 1200°C :  $14,5 \pm 0,7\%$  contre  $13,9 \pm 1,0\%$  atomiques. A cause de la dispersion des résultats d'analyse Auger, il n'est pas possible de considérer cette différence comme significative.

Dans les aciers de pureté industrielle (groupe I), l'évolution de l'attaque avec la durée de traitement à 1200°C est négligeable, probablement parce que son intensité est déjà très forte à l'état 1h-1200°C (§1.1.2), particulièrement dans les nuances à basses teneurs en silicium.

Les alliages ultra-purs ne subissent aucune variation de l'intensité d'attaque en fonction de la durée de traitement à 1200°C. La corrosion intergranulaire, même à 1% Si, reste très faible et irrégulière.

## 1.3. Corrosion intergranulaire des bicristaux - relation avec la teneur en chrome

L'analyse détaillée de la relation entre l'intensité de la corrosion intergranulaire et la structure du joint sera proposée plus loin (§ 3). Ici, nous décrivons l'influence du chrome sur l'intensité de la corrosion intergranulaire. Les résultats des analyses chimiques des échantillons bicristallins ont montré (Tableau II.1 et A1) une augmentation significative de la teneur en chrome, en fonction de la distance à partir du germe.

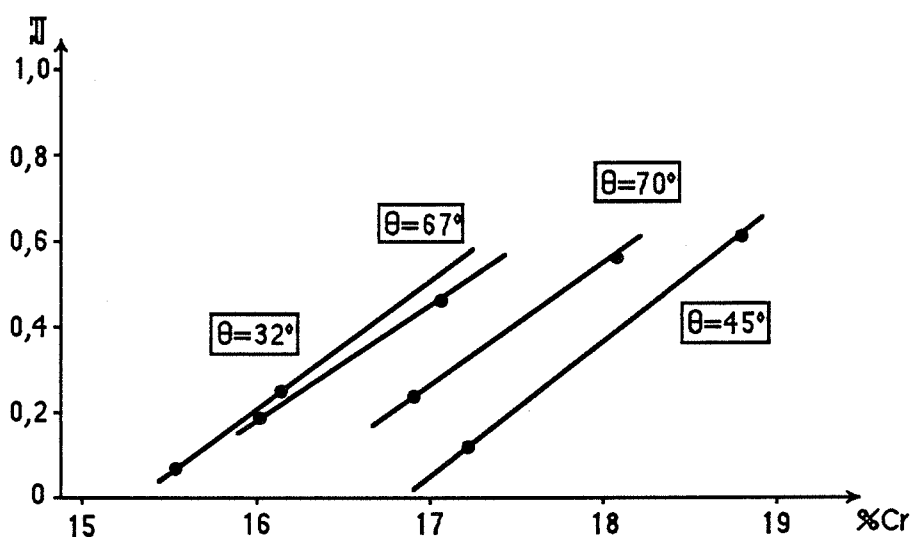


Fig. VI.9. Relation entre la teneur en chrome et l'intensité de l'attaque intergranulaire dans les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$  de l'acier inoxydable 17Cr-13Ni

Les conséquences de cette variation de composition sur le comportement des bicristaux vis-à-vis de la **dissolution généralisée** ont été discutées dans le chapitre III.

Il semble que les différences des teneurs en chrome aient également une très forte influence sur l'intensité de la **corrosion intergranulaire**. Les exemples présentés dans la figure VI.9 montrent que l'intensité de l'attaque intergranulaire augmente en fonction de la distance à partir du germe dans les bicristaux. Nous avons constaté ce phénomène dans tous les bicristaux étudiés, y compris dans ceux, où les teneurs en silicium et en carbone sont les mêmes quel que soit l'emplacement de l'échantillon dans le cristal.

Les analyses Auger effectuées sur les échantillons bicristallins hypereutectiques  $\langle 001 \rangle 10^\circ$  d'acier 17-13-03Si (N°1 et 2 - Tableau A.1) ont montré que les concentrations intergranulaires en silicium ne varient pratiquement pas en fonction de la distance à partir du germe (4,8 et 5,2 % atomiques pour les échantillons N°1 et 2 respectivement), malgré une très forte différence des intensités de l'attaque intergranulaire (Fig.VI.9). Si l'on considère le silicium comme le seul élément ségrégeant, il est raisonnable d'admettre que son influence sur l'angle d'ouverture des sillons d'attaque varie très fortement en fonction de la teneur en chrome dans la matrice.

Nous avons essayé de relier l'intensité de la corrosion intergranulaire aux variations de la teneur en chrome dans les échantillons bicristallins. En moyenne, l'intensité de l'attaque  $I$ , exprimée par  $\left( \frac{1}{\sin \alpha/2} - 1 \right)$ , varie de la façon suivante, en fonction de la teneur en chrome :

$$\mathcal{J} = 0,22 [\%Cr] + C^{te} \quad (VI.1)$$

Cette relation approximative (la pente des droites varie entre 0,12 et 0,32) est valable dans le domaine des teneurs en chrome comprises entre 14 et 19% en masse. La valeur de la constante varie en fonction de l'angle de désorientation (Fig.VI.9).

#### 1.4. Discussion

Le résultat le plus surprenant dans cette partie de notre exposé concerne les différences entre le comportement des aciers inoxydables au silicium lors du test Huey et dans l'acide sulfurique, dans les conditions potentiostatiques.

Nous proposons une explication de ce phénomène, basée sur les différences des conditions électrochimiques dans les deux tests, l'un étant un essai de corrosion libre, l'autre se passant à potentiel imposé. Selon notre modèle de dissolution intergranulaire, la formation du sillon dans les aciers inoxydables austénitiques résulte en majeure partie de la présence de ségrégations intergranulaires.

Si le joint est enrichi en silicium, à une même valeur de potentiel électrochimique, sa vitesse de dissolution est supérieure à celle de la matrice. Ce résultat est en accord avec les données relatives à la dissolution généralisée, présentées dans le chapitre IV.

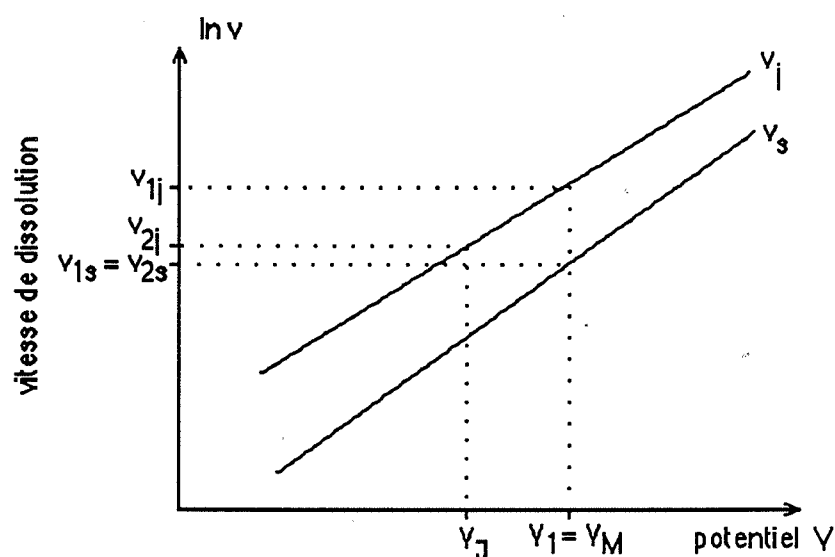
Lors d'un test de corrosion à potentiel imposé à la valeur  $V_1$  (Fig.VI.10), les vitesses de dissolution du joint et de la matrice sont égales respectivement à  $v_{1s}$  et  $v_{1j}$ . Leur rapport donne la valeur de l'angle du sillon, selon l'équation V.1.

Dans les conditions de corrosion libre dans l'acide nitrique (test Huey), le potentiel du métal est d'autant plus bas que la teneur en silicium est plus élevée (Chapitre IV). Si donc le potentiel de la matrice est identique à celui que nous imposons lors du test potentiostatique ( $V_M = V_1$ ), celui de la zone intergranulaire sera plus faible (Fig.VI.10). Il en résulte que le rapport des vitesses de dissolution:  $v_{2j}$  et  $v_{2s}$  sera inférieur à celui constaté dans la situation précédente. L'intensité de la corrosion intergranulaire est donc plus faible.

Dans le but de justifier notre interprétation, nous avons effectué des tests de corrosion à potentiel imposé (1100 mV/ECS  $\approx$  700 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans l'acide nitrique 14,4N à ébullition. Ces tests ont été effectués sur les aciers 17-13-0Si et 17-13-1Si après un maintien de 24 heures à 1200°C. Les résultats des mesures d'angles des sillons intergranulaires sont différents de ceux du test Huey (Tableau VI.2). En particulier, contrairement au test Huey, l'intensité de l'attaque intergranulaire est plus forte dans l'acier contenant 1%Si. Bien que les intensités d'attaque soient nettement supérieures à celles du test dans l'acide sulfurique, la relation entre  $\mathcal{J}$  et la teneur en silicium est la même. Les différences observées entre les deux tests résultent donc plutôt des conditions électrochimiques propres à chacun de ces tests que des propriétés du milieu.

**Tableau VI.2. Relation entre l'intensité de la corrosion intergranulaire et les conditions électrochimiques d'attaque des aciers hypereutectés (24h - 1200°C / eau)**

	Test potentiostatique $\text{H}_2\text{SO}_4/2\text{N}$ , 650 mV/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Test Huey (potentiel libre)	Test potentiostatique $\text{HNO}_3/14,4\text{N}$ , 1100 mV/ECS
17-13-0Si	0	4,02	0,86
17-13-1Si	0,60	1,37	1,92



*Fig. VI.10. Rapport entre les vitesses de dissolution générale et intergranulaire lors de tests à potentiel libre et à potentiel imposé*

Le schéma que nous venons de présenter explique correctement nos résultats dans la partie concernant l'influence du silicium sur l'intensité de la corrosion intergranulaire lors du test Huey et du test potentiostatique dans l'acide sulfurique. Ceci est possible parce que les influences du silicium sur les courbes de polarisation dans le domaine transpassif, dans les deux milieux utilisés sont approximativement les mêmes (Chapitre IV).

La présence de corrosion intergranulaire des aciers à bas silicium (Tableau VI.1) et l'apparition d'une très forte attaque dans l'acier 17-13-0Si après un maintien de 24 heures à 1200°C, dans les conditions du test Huey, ne peuvent pas être expliquées par l'influence du silicium. Bien que nous ne disposions d'aucune évidence directe, il semble, d'après une analyse comparative des aciers de différente pureté, que le carbone soit responsable de ces phénomènes dont les conséquences peuvent être très graves pour l'utilisation industrielle de ces aciers.

De même, la ségrégation du silicium ne permet pas d'expliquer la présence d'une attaque très forte des joints de macles dans les conditions du test Huey. Cette attaque dont l'aspect est beaucoup plus irrégulier de celui de la corrosion des joints de grains, conduit à la formation de cavités de profondeur importante qui ressemblent à une corrosion intragranulaire. Il nous semble que ce type particulier de corrosion peut être confondu avec les phénomènes décrits comme intragranulaires, apparus dans la pratique industrielle d'utilisation de l'acier URANUS 16. La relation entre l'intensité de cette attaque et la teneur en silicium est la même que dans le cas de la corrosion intergranulaire lors du test Huey (Fig.VI.5) : la corrosion des joints de macles diminue lorsque la teneur en silicium augmente, de façon telle que, à 4% Si, seule la dissolution généralisée a lieu.

Les essais de corrosion potentiostatique dans l'acier sulfurique, effectués sur les échantillons bicristallins contenant entre 14,5 et 19% Cr, ont abouti à une relation entre la teneur en chrome et l'intensité de l'attaque intergranulaire. A même teneur en silicium, la corrosion est d'autant plus forte ( $I$  plus élevé) que la teneur en chrome dans l'acier est plus élevée. L'action du chrome ne se limite donc pas à une accélération de la dissolution généralisée (Chapitre IV). Cette influence du chrome ne peut pas être négligée. Un exemple qui peut être tiré des données résumées dans le tableau VI.1 montre l'importance du phénomène présenté :

- L'intensité de la corrosion intergranulaire de l'acier U16-01Si dans l'acide sulfurique est de 0,21.
- L'augmentation de la teneur en chrome de l'acier de 18 à 19%, conduirait à une attaque plus forte, égale approximativement à  $I \approx 0,21 + 0,22 = 0,44$ . Or, cette intensité est supérieure à celle qui caractérise l'acier U16-06Si, contenant 18% Cr et 0,6% Si (Tableau VI.1). Les influences du chrome et du silicium sont donc comparables et le contrôle de la teneur en chrome est la condition nécessaire pour la validité de toute étude comparative de corrosion intergranulaire.

Le phénomène décrit permet également d'expliquer le désaccord entre les valeurs moyennes des angles des sillons d'attaque formés dans les mêmes conditions électrochimiques dans l'acier 16Cr-14Ni-1Si ( $I \approx 0,28$  - Désestret et coll., 1968) et dans l'acier U16-1Si, contenant 18% Cr ( $I \approx 0,64$ ). Notre formule empirique (VI.1) décrit donc presque exactement la différence des intensités d'attaque dans les deux cas.

Le chrome n'agit sur l'intensité de la corrosion intergranulaire que dans les alliages où la ségrégation d'un autre élément, par exemple le silicium, conduit à la formation du sillon d'attaque. En effet, quel que soit la teneur en chrome, les aciers de très haute pureté ne subissent jamais une dissolution intergranulaire.

## 2. ANALYSE DE LA SEGREGATION INTERGRANULAIRE DU SILICIUM

*Les résultats résumés dans le § 1 montrent que le silicium n'est pas le seul élément responsable de la corrosion intergranulaire transpassive des aciers inoxydables. L'influence du silicium dépend d'une part de la composition de l'acier (chrome, carbone, phosphore) et d'autre part du milieu corrosif.*

*De plus, dans les aciers de pureté industrielle, les maintiens à basses températures peuvent conduire à une précipitation de carbures de chrome intergranulaires. L'attaque intergranulaire transpassive dans ces conditions devient très irrégulière par rapport à l'état hypereutectique. Il est alors difficile de définir le sillon d'attaque dont les caractéristiques varient d'un endroit du joint à l'autre. Ce type d'attaque sort du cadre de notre étude, consacrée à la corrosion intergranulaire des alliages homogènes.*

*Par ailleurs les aciers du groupe I, soumis à un traitement court (de 30' à 1h) à 700°C, consécutif à l'hypereutectique, ne modifient pas leurs comportements vis-à-vis de la corrosion intergranulaire transpassive: ni dans l'acide sulfurique, ni lors du test Huey.*

### 2.1. Cinétique de la ségrégation du silicium

*Dans le chapitre V, nous avons proposé un exemple numérique d'étude des ségrégations sur les bicristaux  $\langle 001 \rangle 20^\circ$ , d'acier Fe-17Cr-13Ni. Nous avons constaté une corrélation très satisfaisante entre le niveau de ségrégation intergranulaire de Si et l'angle du sillon, à condition que les essais de corrosion soient effectués à même potentiel. L'évolution de la ségrégation du silicium peut donc être exprimée par celle des sillons d'attaque.*

Nous avons utilisé les alliages ultra-purs du groupe III et des bicristaux pour analyser l'évolution du niveau de ségrégation du silicium en fonction de la température du traitement thermique. Le tableau VI.3 montre les résultats des mesures d'angles des sillons intergranulaires effectuées sur les alliages 0P-1Si, 100P-1Si ainsi que sur les bicristaux N°19 et 22 (Tableau A1). Nous constatons que les valeurs moyennes des angles des sillons ne varient pas de façon significative en fonction de la température du traitement thermique.

Dans les quatre cas étudiés, l'attaque intergranulaire semble être la plus forte après le traitement à 550°C. Cependant, à cause d'une dispersion des résultats des mesures d'angles, nous ne sommes pas en mesure de considérer ce résultat comme sûr. Les analyses Auger effectuées sur les bicristaux N°2 et 19, après les traitements à 1200 et 650°C, ont montré que la concentration intergranulaire du silicium est approximativement identique dans les deux cas. L'absence de variation des angles des sillons résulte donc d'une stabilité du niveau de ségrégation du silicium.

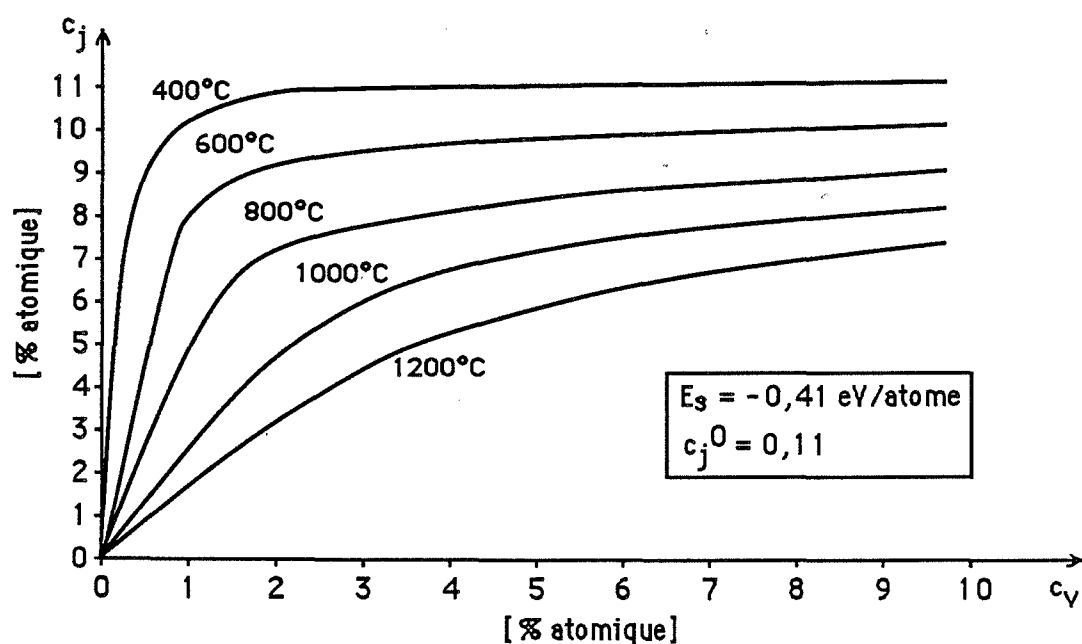


**Tableau VI.3. Intensité  $I$  de la corrosion intergranulaire des alliages très purs contenant du silicium en fonction de la température du traitement thermique**

Alliage	1200°C	1000°C	750°C	650°C	550°C
0P-1Si *	0,50±0,20	0,52±0,25	-	0,45±0,12	0,56±0,20
100P-1Si *	0,55±0,25	0,59±0,22	-	0,60±0,26	0,66±0,20
bicristal N°19 **	1,00±0,08	0,89±0,16	-	0,95±0,12	1,04±0,10
bicristal N°22 **	0,58±0,10	0,48±0,16	0,70±0,15	0,70±0,12	0,80±0,16

\* Tableau II.1

\*\* Tableau A.1



*Fig. VI.11. Influence de la température sur la ségrégation intergranulaire du silicium dans l'acier inoxydable - estimation à partir du modèle de McLean*

Ce résultat est très surprenant. En effet, la théorie de ségrégation d'équilibre de McLean prévoit une diminution de la concentration intergranulaire de l'espèce ségrégeante lorsque la température augmente. La figure VI.11 illustre l'évolution théorique de la ségrégation intergranulaire en fonction de la teneur volumique en espèce ségrégeante, entre 400 et 1200°C. Les valeurs de l'énergie de ségrégation (-0,41 eV/atome) et de la concentration limite de l'espèce ségrégeante au joint ( $c_j^0 = 0,11$ ) utilisées dans le calcul sont celles que nous avons trouvées dans le cas décrit dans le chapitre V.

Selon les résultats du calcul, une forte diminution de l'intensité de l'attaque intergranulaire devrait avoir lieu lorsque la température du traitement thermique augmente.

Nous pensons que le désaccord entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques peut être expliqué en faisant appel à la cinétique de ségrégation du silicium vers les joints de grains. En effet, dans les systèmes: acier inoxydable-silicium et nickel-silicium, le facteur d'enrichissement du joint  $\beta$  est de l'ordre de 10, pour une teneur volumique en silicium proche de 1% en masse ( $\approx 2\%$  atomiques) et si  $c_j^0$  est égal à 0,15 environ. L'utilisation de l'équation cinétique basée sur le modèle de McLean :

$$t_s^{90} \approx 30,8 \frac{\beta^2 d^2}{4D} \quad (\text{VI.2})$$

permet de calculer, à chaque température, le temps nécessaire pour que soit atteint le niveau de ségrégation égal à 90% de celui d'équilibre. La largeur du joint  $d$ , utilisée dans le calcul est égale à  $5 \cdot 10^{-8}$  cm. Le tableau VI.4 montre les résultats des calculs effectués pour les températures entre 600 et 1200°C. Les coefficients de diffusion volumique  $D$  du silicium dans la matrice cubique à faces centrées sont pris dans : (Guiraldenq, Techniques de l'Ingénieur, M55).

**Tableau VI.4.**

Température [°C]	1200°C	1000°C	800°C	600°C	400°C
$D_v(\text{Si}) [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$t_s^{90} [\text{s}]$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	1	$10^2$	$10^5$

Du fait que ces temps sont très courts, il n'est pratiquement pas possible de garder l'état d'équilibre à haute température en effectuant le refroidissement, même très rapide. Nous admettons donc que la ségrégation intergranulaire du silicium évolue au cours du refroidissement et l'état étudié ne correspond pas à celui de la température de maintien. De plus, même si l'on trempe l'alliage à partir de 1200°C, la concentration du silicium aux joints est déjà nettement supérieure à la teneur volumique (Fig.VI.11). Les temps nécessaires pour atteindre le niveau d'équilibre à des températures plus basses sont donc encore plus courts que ceux calculés avec la formule VI.2, qui admet qu'à l'état initial les concentrations du silicium en volume et aux joints sont les mêmes.

Le tableau VI.5 montre les résultats des analyses Auger relatives à des concentrations intergranulaires en silicium effectuées sur une dizaine d'échantillon poly- et bicristallins, ainsi que les mesures des angles moyens des sillons d'attaque formés lors des maintiens potentiostatiques à 650 et 700 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dans l'acide sulfurique.

Tableau VI.5.

Alliage	$c_v(\text{Si})$ [% atomique]	$c_j(\text{Si})$ [% atomique]	$\mathbb{I} = 1/\sin \alpha/2 - 1$	
			650 mV	700 mV
17-13-0Si *	0,10	4,6	0	0
17-13-1Si *	1,88	7,7	0,62	0,12
bicristal N°1 **	0,66	4,8	0,25	0
bicristal N°2 **	0,74	5,2	0,15	0,08
bicristal N°19 **	1,66	8,9	1,00	0,20
bicristal N°27 **	1,74	8,5	0,85	0,15
bicristal N°30 **	1,68	10,4	1,30	0,24

\* cf. Tableau II.1

\*\* cf. Tableau A.1

A partir de ces résultats, il est possible d'établir une échelle permettant de comparer les niveaux de ségrégation dans les différents échantillons lorsque ceux-ci sont soumis à des tests de corrosion dans l'acide sulfurique 2N, à des potentiels de 650 et 700 mV par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux (Fig.VI.12). Compte tenu d'une forte influence du chrome sur l'intensité de la corrosion intergranulaire (§ 1.3), l'utilisation de cette échelle se limite à des échantillons dont les teneurs en chrome sont proches de 17% en masse.

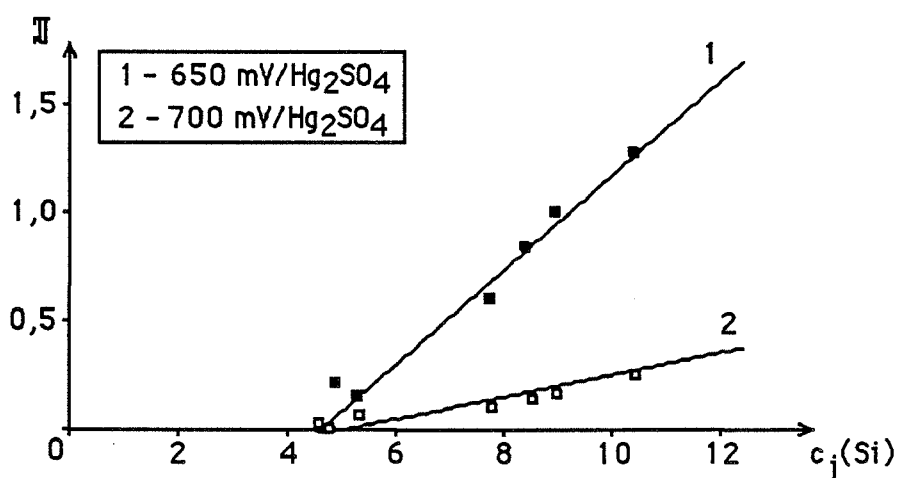


Fig. VI.12. Relation entre l'intensité de la corrosion transpassive et la ségrégation intergranulaire du silicium (potentiel mesuré par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux)

Ainsi, la concentration intergranulaire en silicium est liée à l'intensité d'attaque  $\mathcal{I}$  par les équations suivantes :

$$c_j(\text{Si}) \approx 19 \mathcal{I} + 4,5 \quad \text{à } 700 \text{ mV} \quad (\text{VI.3a})$$

$$c_j(\text{Si}) \approx 5 \mathcal{I} + 4 \quad \text{à } 650 \text{ mV} \quad (\text{VI.3b})$$

Dans les conditions électrochimiques choisies, l'attaque intergranulaire est donc pratiquement inexistante lorsque la concentration intergranulaire du silicium est inférieure à 4-4,5% atomiques.

Nous avons évoqué, dans § 1.2.2 les résultats de spectrométrie Auger concernant la concentration intergranulaire du silicium dans l'acier 17-13-0Si, sous forme polycristalline. Bien que la teneur volumique en silicium dans cet alliage soit très faible ( $\approx 0,10$  % atomiques), la ségrégation intergranulaire de cet élément est importante ( $c_j(\text{Si}) \approx 4,5\%$  atomiques). Les résultats résumés dans le tableau VI.4 montrent que les niveaux de ségrégation intergranulaire dans les aciers 17-13-0Si et 17-13-1Si sont comparables malgré une très forte différence des teneurs volumiques en silicium. Du fait que nous ne disposons que de deux points expérimentaux, l'utilisation de l'équation de McLean pour l'analyse du processus de ségrégation dans ces alliages a nécessairement un caractère approximatif.

Les résultats des mesures de  $c_j(\text{Si})$  correspondent à une énergie de ségrégation proche de -0,50 eV/atome et à une concentration maximale du silicium aux joints de l'ordre de 0,085. Ces valeurs sont légèrement différentes de celles trouvées dans les bicristaux  $\langle 001 \rangle 20^\circ$  de même composition (Chapitre V). Nous aurions donc, dans les polycristaux, une densité moyenne de sites favorables à la ségrégation, inférieure à celle calculée pour le joint  $\langle 001 \rangle 20^\circ$ . En même temps, l'énergie de ségrégation du silicium vers ces sites semble supérieure à celle trouvée dans le cas précédent. La différence des énergies de ségrégation entre le bi- et le polycristal est de l'ordre de 20%. Ce résultat est conforme aux données bibliographiques. En effet, Fraczkiwicz (1986) a montré que la dispersion des valeurs de  $E_s$  dans les joints de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 011 \rangle$  ne dépasse pas  $\pm 20\%$ , bien que le niveau de ségrégation varie de façon beaucoup plus importante en fonction de l'axe et de l'angle de désorientation.

Le fait que la concentration limite du silicium aux joints de grains dans le matériau polycristallin ( $c_j^0 \approx 0,085$ ) est inférieure à celle qui caractérise les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle 20^\circ$  ( $c_j^0 \approx 0,11$  - cf. Chapitre V), permet d'expliquer l'absence d'attaque intergranulaire dans les aciers 17-13-0Si et 17-13-03Si soumis au test potentiostatique de corrosion dans l'acide sulfurique (Tableau VI.1). Comme le niveau de ségrégation dépend de façon linéaire de  $c_j^0$ , les concentrations intergranulaires du silicium dans ces deux aciers peuvent se situer à la limite de détection de la méthode de corrosion (Fig. VI.12), contrairement au cas des bicristaux.

## 2.2. Influence du potentiel et de la température - application du modèle de dissolution intergranulaire

Dans le chapitre V, nous avons discuté l'utilisation de notre modèle de dissolution intergranulaire pour la description de la ségrégation du soufre dans un bicristal de nickel. L'analyse des résultats expérimentaux a permis de simplifier considérablement l'équation électrochimique de dissolution et de calculer la concentration en soufre dans le joint de grains. Du fait que l'intensité de la corrosion intergranulaire  $I$  est indépendante de la température d'essai (entre 20 et 50°C), nous avons admis que les énergies d'activation des processus de dissolution générale et intergranulaire sont identiques.

Le tableau VI.6 montre les résultats des tests potentiostatiques de corrosion effectués sur l'échantillon bicristallin N°19 : 17-13-08Si - <001>20° (Tableau A1).

**Tableau VI.6. Relation entre l'intensité de la corrosion intergranulaire et le potentiel dans le bicristal de flexion <001>20° d'acier inoxydable au silicium (N°19)**

T [°C]	20				50			
potentiel [mV/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	575	600	650	700	575	600	650	700
$I // <100>$	2,86	2,22	0,85	0,14	3,17	2,57	0,82	0,11
$I / <100>$	1,22	0,75	0,43	-	1,22	0,67	0,56	0,30

Comme dans le cas du nickel, nous ne constatons aucune différence entre les angles des sillons formés à 20 et 50°C, ce qui permet de décrire le processus de dissolution par l'équation simplifiée (V.16) :

$$\sin \alpha/2 = \frac{M_s \rho_j}{M_j \rho_s} \exp (b_f - b_j)(V - V_0)$$

Comme l'intensité d'attaque et les constantes de Tafel varient suivant la face cristallographique sur laquelle l'attaque a lieu (cf. chapitre V), il est possible d'estimer la valeur du paramètre  $V_0$  en utilisant la relation (V.17).

Les calculs effectués pour chaque couple potentiel-température, donnent la valeur moyenne de  $V_0$  égale à 715±40 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Nous pouvons donc calculer la concentration intergranulaire du silicium à partir des équations (V.17) et (V.18), à condition que les teneurs en éléments majeurs (Fe-Cr-Ni) soient les mêmes dans la matrice et au joint.

La teneur en silicium au joint de grains serait donc égale à  $13 \pm 5\%$  atomiques. L'ordre de grandeur de cette valeur est en bon accord avec les résultats d'analyse directe de ségrégation par spectrométrie Auger (Tableau VI.4). Il semble donc que le test de corrosion potentiostatique permet d'estimer correctement le niveau de ségrégation dans les aciers inoxydables austénitiques.

### 2.3. Discussion

L'analyse théorique de la cinétique de ségrégation intergranulaire du silicium dans les aciers inoxydables a montré que en la raison d'un très faible facteur d'enrichissement des joints (de l'ordre de 10), la vitesse du processus de ségrégation est très élevée ( $t_s^{90} \approx 4 \cdot 10^{-2}$  s à  $1000^\circ\text{C}$ ). On peut donc expliquer l'absence de différences d'intensités d'attaque intergranulaire en fonction de la température du traitement thermique (entre  $600$  et  $1200^\circ\text{C}$ ) par le fait que la ségrégation peut avoir lieu au cours du refroidissement de l'acier.

Nous avons essayé, en utilisant la spectroscopie Auger, d'établir une relation entre le niveau de ségrégation intergranulaire du silicium et l'intensité de la corrosion intergranulaire dans l'acide sulfurique à potentiel fixe. Les essais effectués à  $650$  et  $700$  mV ont montré (Fig.VI.12) que les conditions électrochimiques jouent un rôle décisif dans le processus de formation du sillon d'attaque, la corrosion étant d'autant plus forte que le potentiel est plus bas dans le domaine transpassif.

*Nous rappelons que notre seul critère de l'intensité d'attaque intergranulaire est lié à l'angle d'ouverture du sillon. Les différences des vitesses de dissolution généralisée en fonction du potentiel ne sont donc pas prises en compte dans cette analyse.*

Les relations linéaires entre la concentration intergranulaire du silicium  $c_j(\text{Si})$  et l'intensité de l'attaque ( $\mathcal{J}$ ) montrent également (Fig.VI.12) que l'égalité du potentiel est un bon critère pour la comparaison des résultats de corrosion entre les différents échantillons. Les résultats résumés dans le tableau VI.5 seront utilisés dans le paragraphe suivant pour analyser la relation entre la ségrégation intergranulaire et la structure du joint. Le silicium ne conduit à la formation du sillon d'attaque intergranulaire que si sa teneur au joint est supérieure à  $4-5\%$  atomiques environ.

Parallèlement, nous avons utilisé notre modèle de dissolution intergranulaire pour estimer le niveau de ségrégation dans un bicristal d'acier inoxydable contenant 0,8% Si. Le résultat, dont l'ordre de grandeur est le même que de celui de la mesure directe au spectromètre Auger, montre que le test potentiostatique de corrosion permet d'estimer correctement la teneur en silicium aux joints de grains des aciers inoxydables. Ce résultat est de grande importance pratique pour les alliages, où l'analyse directe de ségrégation n'est pas possible.

La valeur de l'énergie de ségrégation du silicium dans l'acier 17-13, calculée à partir des résultats expérimentaux en utilisant le modèle de McLean, est du même ordre de grandeur que celle obtenue précédemment (Chapitre V) pour les bicristaux symétriques de flexion  $\langle 001 \rangle 20^\circ$ . Or, il semble que la concentration limite en silicium au joint ( $c_j^0$ ) dans le polycristal est inférieure à celle prévue pour le bicristal symétrique de flexion. L'analyse de ce résultat, qui permet d'expliquer l'absence d'attaque intergranulaire dans les aciers 17-13-0Si et 17-13-1Si, sera proposée dans le paragraphe suivant.

Les valeurs absolues d'énergies de ségrégation calculées avec le modèle de McLean sont à considérer avec prudence. Le système étudié est très éloigné du système binaire idéal qui est à la base du modèle de McLean.

En revanche, il semble que la technique de corrosion intergranulaire transpassive soit un outil très simple et efficace pour comparer les niveaux de ségrégation dans les échantillons qui ne présentent pas de différences importantes de composition chimique. Le cas le plus favorable est celui de bicristaux d'un même alliage dont les joints peuvent présenter des comportements différents vis-à-vis de la ségrégation en fonction de leur structure.

### 3. RELATION ENTRE LA STRUCTURE DU JOINT ET LA SEGREGATION DU SILICIUM

*Notre étude porte sur les joints de grains de flexion autour de l'axe  $\langle 001 \rangle$ . Les bicristaux ont été fabriqués à partir des trois nuances d'acier inoxydable: 17-13-0Si, 17-13-03Si et 17-13-1Si (Tableau II.1). Ce choix a été déterminé par la volonté d'analyser à la fois l'influence de la teneur volumique en silicium et celle de la structure intergranulaire sur le niveau de ségrégation du silicium. Malgré sa simplicité, l'étude de la ségrégation intergranulaire à l'aide du test potentiostatique de corrosion transpassive se heurte à plusieurs difficultés, liées surtout au fait que la corrosion intergranulaire varie considérablement en fonction des conditions électrochimiques d'attaque et en fonction des modifications, même faibles de la composition de l'alliage. Le problème essentiel est donc de déterminer précisément les critères de choix des échantillons qui permettent de comparer les résultats entre eux.*

#### 3.1. Critères de comparaison des résultats des tests de corrosion intergranulaire effectués sur différents échantillons bicristallins

##### 3.1.1. Critère électrochimique

Dans le § 2.2, nous avons confirmé que le potentiel électrochimique du métal est un paramètre qui influence de façon très importante l'intensité de la corrosion intergranulaire transpassive. L'utilisation de l'égalité des densités des courants de dissolution comme critère de comparaison des résultats conduirait à tester les échantillons à des potentiels différents. Les résultats des tests de corrosion effectués selon ce critère ne seraient pas comparables du point de vue de la ségrégation intergranulaire. La comparaison des résultats a donc été basée sur le test potentiostatique de corrosion dans l'acide sulfurique 2N, au potentiel de 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Comme la température n'influence pas le rapport entre les vitesses de dissolution générale et intergranulaire (§ 2.2), nous avons effectué tous les essais à 50°C pour accélérer la formation des sillons intergranulaires.

##### 3.1.2. Critère lié à la teneur en chrome de l'alliage

Dans le § 1.3, nous avons mis en évidence le rôle très important joué par le chrome dans le processus de formation des sillons d'attaque. A même teneur en silicium, l'attaque intergranulaire est d'autant plus importante que la teneur en chrome est plus élevée. Comme la teneur en chrome varie non seulement d'un bicristal à l'autre, mais aussi en fonction de la distance à partir du germe dans le même bicristal, il est indispensable, soit d'obtenir des



échantillons à teneurs en chrome identiques, soit d'extrapoler les résultats obtenus sur les échantillons disponibles (Tableau A.1 - annexe). Cette deuxième solution nous a semblé plus appropriée dans notre cas. Notre démarche est alors la suivante :

- 1° Dans les cas où la géométrie du joint le permettait, deux échantillons étaient découpés dans chaque bicristal à des distances différentes à partir du germe. Nous avons fait analyser la composition chimique dans les échantillons ainsi obtenus. En admettant que la variation de la teneur en chrome en fonction de la distance à partir du germe et celle de l'intensité de l'attaque intergranulaire en fonction de la teneur en chrome sont linéaires, nous pouvons obtenir l'angle du sillon correspondant à la teneur en chrome égale à 17%. Cette valeur est comparée ensuite à celles trouvées de la même façon sur d'autres bicristaux.
- 2° Dans certains cas, le découpage de deux échantillons à des distances suffisamment différentes était impossible. Nous ne disposions donc, que d'un seul échantillon dont la teneur en chrome était généralement différente de 17%. Dans ce cas nous avons utilisé la relation approximative (VI.1) établie au § 1.3 entre la teneur en chrome et l'intensité de l'attaque intergranulaire pour trouver l'angle du sillon correspondant à l'alliage contenant 17% Cr.

### 3.1.3. Critère lié à la teneur en silicium

Malgré l'absence de variations importantes de la teneur en silicium en fonction de la distance à partir du germe (Chapitre II), nous avons toujours observé une diminution de la teneur moyenne en Si par rapport au matériau de départ. La figure VI.13 montre l'ensemble des résultats des analyses de silicium en fonction de l'angle de désorientation. Nous allons analyser le processus de ségrégation en fonction de la structure intergranulaire dans les trois groupes de bicristaux contenant respectivement :  $\approx 0,05$ , entre 0,2 et 0,4 et entre 0,7 et 0,9% Si (pourcentage pondéral). Les résultats de la corrosion intergranulaire seront alors considérés comme correspondants aux teneurs volumiques en silicium égales à: 0,05, 0,3 et 0,8%.

### 3.1.4. Traitement thermique

D'après les considérations cinétiques concernant la ségrégation intergranulaire du silicium dans les aciers inoxydables (§ 2.1), il est pratiquement impossible de conserver le niveau de ségrégation établi aux hautes températures. Afin de garantir les mêmes conditions de traitement thermique dans tous les cas, les échantillons ont été soumis à une hypertrempe à l'eau après un maintien de 24 heures à 1200°C, suivi d'un maintien de 24 heures à 600°C et un refroidissement

rapide (eau). Notre objectif était d'une part de garantir le même état d'homogénéisation dans tous les échantillons et d'autre part - d'être sûrs que l'état dans lequel les échantillons sont étudiés ne correspond pas à une température plus élevée. Les essais effectués sur les échantillons bruts de fabrication, après l'hypertrempe et après le traitement à 600°C ont montré, dans tous les cas, l'égalité des angles des sillons d'attaque, à condition que le potentiel d'essai soit le même dans tous les cas. Dans la suite, les résultats expérimentaux seront donc considérés comme correspondant au niveau de ségrégation établi à la température de 600°C.

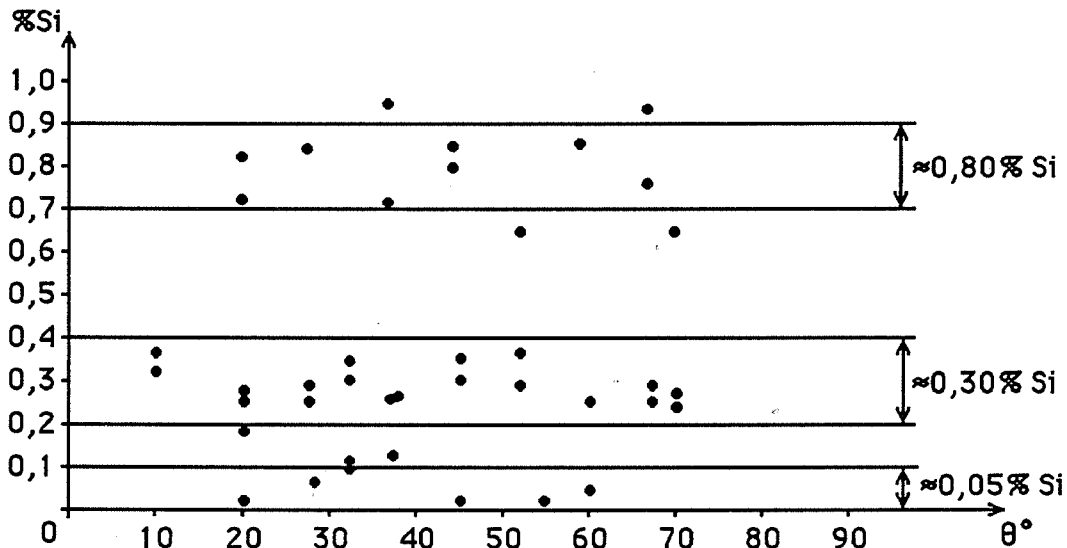


Fig. VI.13. Compositions chimiques des échantillons bicristallins (cf. Tableau A.1)

### 3.1.5. Influence de l'anisotropie des vitesses de dissolution générale

La vitesse de dissolution varie généralement en fonction de l'orientation de la surface attaquée. Cette variation peut conduire à des différences importantes des angles des sillons d'attaque formés sur le même joint, en fonction de son orientation par rapport à la surface de l'échantillon.

Dans les échantillons bicristallins découpés selon le schéma présenté dans le chapitre II et attaqués parallèlement à l'axe de flexion, les deux parties monocristallines sont des plans du type (100), leur vitesse de dissolution est donc la même quel que soit l'angle de désorientation. Les faces latérales du sillon formé sur cette surface sont des plans cristallographiques généraux du type (hkl). Les calculs effectués à l'aide de l'équation (V.8) ont montré que dans cette configuration, la vitesse de dissolution des faces (hkl) est toujours légèrement inférieure à celle des faces (100). La valeur du rapport  $I_f/I_s$  est égale, en moyenne à  $0,96 \pm 0,025$ .

Au contraire, sur la face parallèle à l'axe de désorientation et perpendiculaire au plan de symétrie du bicristal, nous avons constaté systématiquement une vitesse de dissolution des faces

des sillons plus forte que dans le cas précédent ( $I_f/I_s = 1,02 \pm 0,02$ ). Il en résulte que l'attaque intergranulaire sur la face parallèle à l'axe  $\langle 001 \rangle$  est toujours plus faible que celle observée sur la face perpendiculaire à cet axe (cf. Fig.V.3).

Cette anisotropie de corrosion intergranulaire n'est donc pas liée à des propriétés directionnelles du joint vis-à-vis de la dissolution, mais plutôt à des différences de vitesses de dissolution générale en fonction de l'orientation cristallographique.

Du fait que les paramètres du processus de dissolution sur la face perpendiculaire à l'axe de flexion sont plus favorables à l'observation des sillons d'attaque intergranulaire, l'analyse de la relation entre l'angle de désorientation et l'intensité de la corrosion sera effectuée sur ces faces-ci.

### 3.2. Joints de flexion symétriques autour de $\langle 001 \rangle$

#### 3.2.1. Présentation des résultats

*Les joints de grains qui satisfont au critère de Brandon (1966) :*

$$\Delta\theta_{max} = \frac{15^\circ}{\Sigma^{1/2}} \quad (VI.4)$$

*sont considérés comme des joints de haute coïncidence, avec :  $\Sigma$  - paramètre de coïncidence.*

*Le même critère est utilisé pour définir les joints de flexion symétriques. Si l'angle  $\theta$  de désorientation du joint correspond exactement à la position de coïncidence, les limites de variation du paramètre d'asymétrie  $\phi$  sont données directement par l'équation (VI.4), avec  $\phi_{max} = \Delta\theta_{max}$ .*

*Dans le cas où le joint dévie légèrement de la position de haute coïncidence (pour les joints où  $\Sigma \leq 19$ ), les limites de variations de l'angle d'asymétrie se rétrécissent selon la relation suivante (Brandon, 1966) :*

$$\Delta\theta = 2 \arctg \left( \tg^2 \frac{\Delta\theta_1}{2} + \tg^2 \frac{\phi}{2} \right) \quad (VI.5)$$

*avec :*

$\Delta\theta_1$  = différence entre l'angle de désorientation réel et l'angle du joint de haute coïncidence  
et  $\phi$  = angle d'asymétrie.

*Les joints dont l'angle de désorientation est loin d'une position de haute coïncidence, sont considérés comme symétriques si  $\phi < 2^\circ$  (Bouchet et Priester, 1986).*

*Suivant le critère de Brandon, à  $\phi \approx 0^\circ$ , tous les joints de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  dont les angles de désorientation  $\theta$  sont compris entre  $18$  et  $42^\circ$  ainsi qu'entre  $48$  et  $72^\circ$ , sont considérés comme joints de haute coïncidence.*

La figure VI.14 présente les résultats de corrosion intergranulaire des trois groupes de bicristaux étudiés, testés au potentiel de 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'échelle des concentrations intergranulaires approximatives du silicium a été établie à l'aide des résultats des analyses Auger présentées dans § 2.1.

La courbe  $\mathcal{I} = f(\theta)$  présente deux minima qui se situent vers les désorientations proches de  $45^\circ$  et de  $60^\circ$ . Les maxima se situent vers  $37^\circ$ ,  $53^\circ$  et  $67^\circ$ . Le maximum aux environs de  $37^\circ$  est nettement plus important que pour les deux autres angles. Cette relation entre l'intensité de l'attaque intergranulaire et l'angle de désorientation dans les joints symétriques est valable pour les teneurs volumiques en silicium de 0,3 et 0,8% en masse. Du fait d'une attaque très faible dans les bicristaux contenant 0,05% Si, la relation discutée n'a pas pu être confirmée dans ce dernier cas.

La figure VI.15 montre les résultats de corrosion intergranulaire obtenus au potentiel de 700 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'augmentation du potentiel provoque une diminution de l'intensité d'attaque, mais la relation entre le comportement des différents joints vis-à-vis de la corrosion est approximativement identique à celle trouvée à 650 mV. En utilisant les relations établies dans le § 2.1, entre l'intensité de la corrosion intergranulaire et le niveau de ségrégation du silicium, nous pouvons présenter nos résultats en termes de variation de  $c_j(\text{Si})$  en fonction de l'angle de désorientation  $\theta$  (Fig. VI.16).

Le niveau de ségrégation dans les bicristaux de flexion symétriques autour de  $\langle 001 \rangle$  varie donc entre 4,5 et 8 % atomiques pour une teneur volumique en silicium  $c_v(\text{Si})$  proche de 0,50% (at.) et entre 6,5 et 15 % atomiques pour  $c_v(\text{Si}) \approx 1,6$  % (at.).

La dispersion des mesures résulte du fait que, dans la plupart des cas, l'intensité de la corrosion intergranulaire n'était pas la même sur toute la longueur du joint, même si celui-ci ne présentait aucune déviation mesurable de la position de symétrie.

*Le même phénomène a été constaté par Fraczekiewicz (1986) sur les joints de flexion  $\langle 001 \rangle$  du cuivre contenant du bismuth ségrégré.*

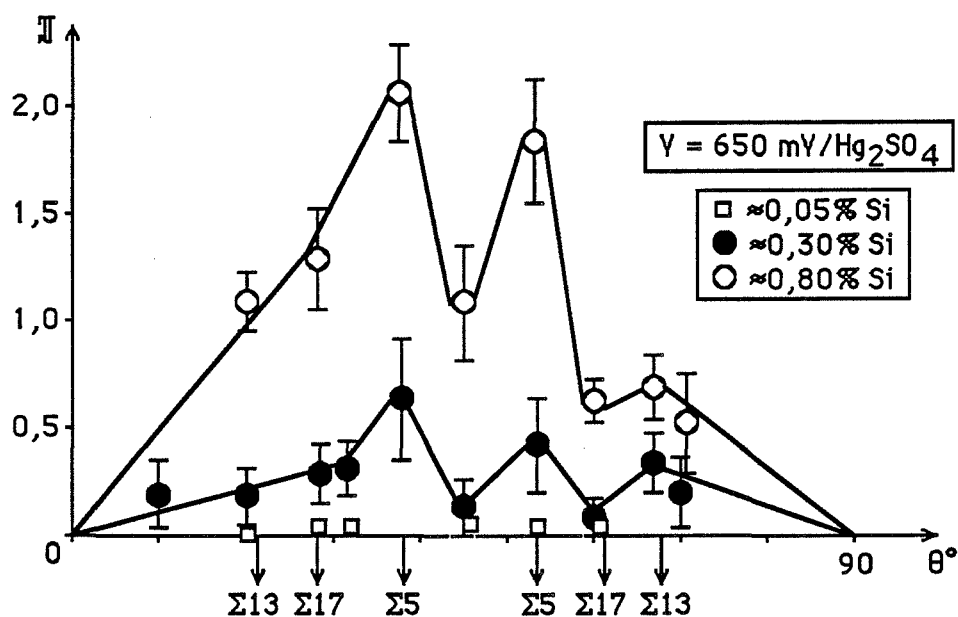


Fig. VI.14. Relation entre l'angle de désorientation et l'intensité de la corrosion intergranulaire transpassive dans les bicristaux symétriques de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  de l'acier inoxydable 17-13 contenant du silicium - test potentiostatique dans l'acide sulfurique 2N à 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

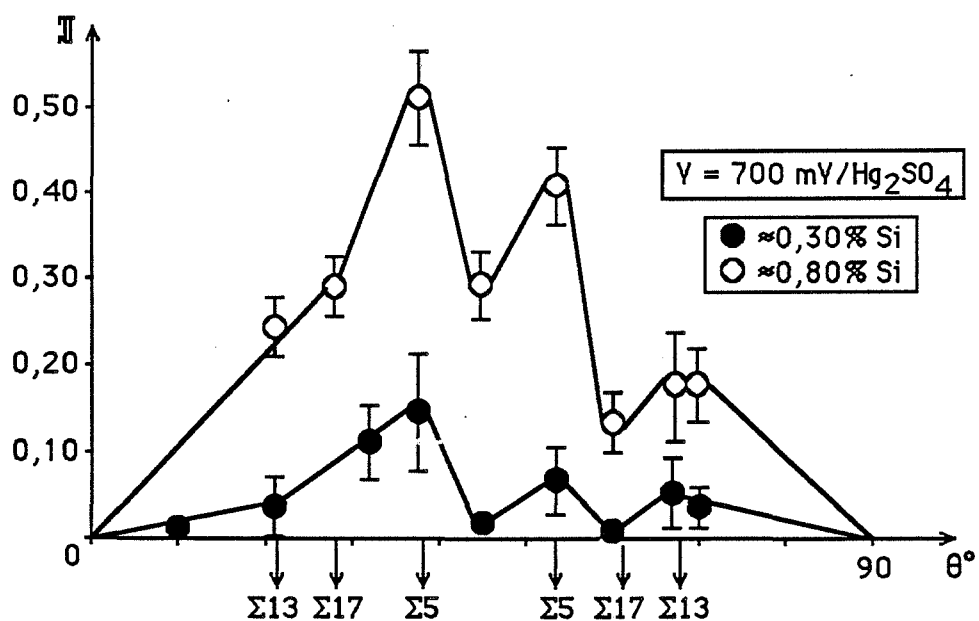


Fig. VI.15. Relation entre l'angle de désorientation et l'intensité de la corrosion intergranulaire transpassive dans les bicristaux symétriques de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  de l'acier inoxydable 17-13 contenant du silicium - test potentiostatique dans l'acide sulfurique 2N à 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

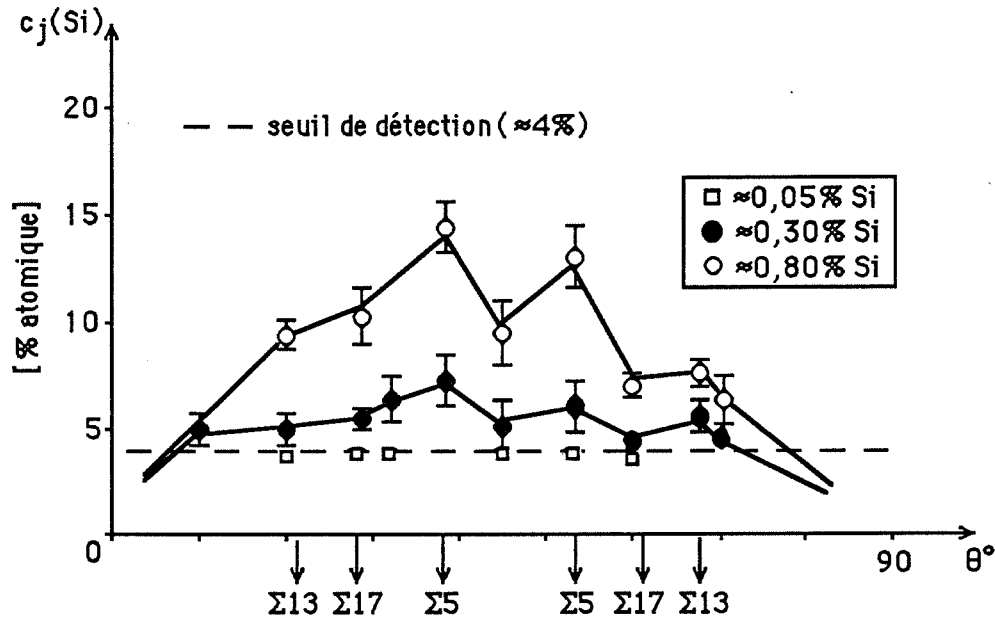


Fig.VI.16. Relation entre l'angle de désorientation et le niveau de ségrégation intergranulaire du silicium dans les bicristaux symétriques de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  de l'acier inoxydable 17-13 (calcul à partir des résultats des tests potentiostatiques de corrosion intergranulaire)

### 3.2.2. Interprétation

Afin de faciliter la discussion des résultats en termes de modèle de ségrégation d'équilibre du silicium, nous rappelons l'équation de McLean discutée en détail dans le chapitre V :

$$c_j = \frac{c_v c_i^0 \exp(-E_s/kT)}{1 - c_v + \exp(-E_s/kT)}$$

Lorsque la concentration volumique en espèce ségrégeante et la température sont constantes, le niveau de ségrégation intergranulaire dépend de la concentration limite au joint  $c_j^0$  et de l'énergie de ségrégation  $E_s$ .

#### 3.2.2.1. Estimation de la concentration limite du silicium au joint en fonction de l'angle de désorientation

Les simulations de structure des joints symétriques de flexion d'axe  $\langle 001 \rangle$  dans les métaux purs de structure cubique à faces centrées ont montré (Hasson, 1972) que ces joints peuvent être décrits par une séquence d'unités structurales  $[120]$  séparées entre eux par des zones

de bon cristal :  $[100]$  lorsque  $\theta$  est compris entre  $0$  et  $53^\circ$ ,  $[110]$  - pour les désorientations supérieures à  $53^\circ$ . Le joint  $\langle 100 \rangle 53^\circ$  est décrit exclusivement par l'unité structurale  $[120]$ . Ce résultat est illustré dans la figure VI.17 pour les joints  $\langle 001 \rangle 28^\circ$ ,  $\langle 001 \rangle 53^\circ$  et  $\langle 001 \rangle 67^\circ$  et dans le tableau VI.7 pour les angles de désorientation correspondant à nos échantillons bicristallins. Les résultats récents d'observation de la structure des joints au microscope électronique à haute résolution ont confirmé les prévisions fournies par la simulation statique (Nowicki, 1989).

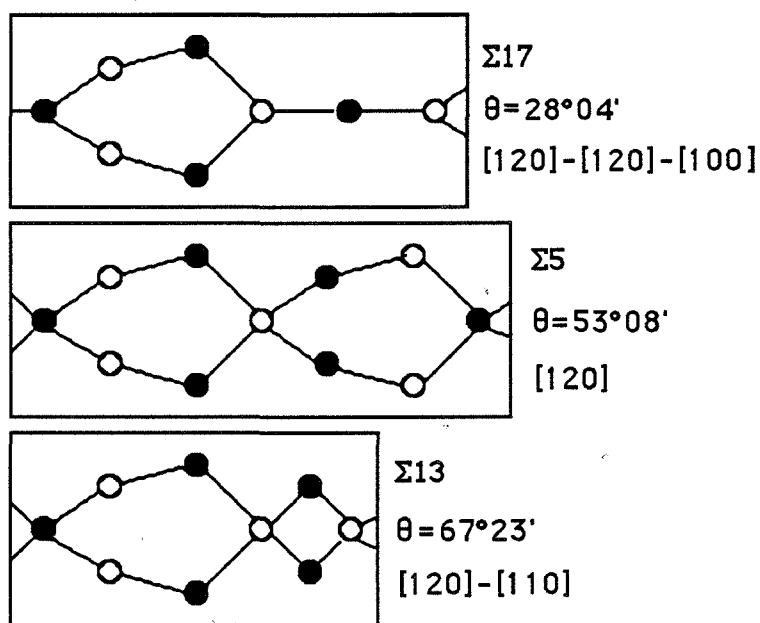


Fig. VI.17. Structure des joints de grains symétriques de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  dans les métaux purs de structure c.f.c. - schéma d'après Hasson (1972)

La simulation de la structure des joints de grains de flexion  $\langle 001 \rangle$ , contenant des atomes ségrégués, suggère (Nowicki, 1989) que lorsque le volume atomique de l'atome de l'élément ségrégeant est supérieur à celui de l'atome moyen de la matrice, la structure du joint correspond au schéma de la figure VI.18.

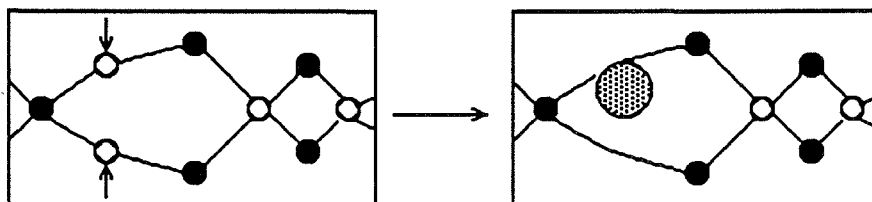


Fig. VI.18. Sites favorables à la ségrégation dans les joints de grains de flexion symétriques  $\langle 001 \rangle$  (Nowicki, communication personnelle)

Les deux atomes de la matrice signalés par les flèches dans l'unité structurale [120] sont remplacés par un atome ségrégeant, tandis que les unités structurales [100] et [110] ne sont pas modifiées. Cette configuration correspond donc au cas des aciers inoxydables contenant du silicium, le volume atomique de ce dernier étant nettement supérieur à celui de l'atome moyen de la matrice Fe-Cr-Ni (Chapitre V).

Connaissant la structure des joints symétriques dans les métaux purs, il est donc possible de calculer  $c_j^0$  comme le nombre maximal d'atomes ségrégés par rapport au nombre total d'atomes au joint, les deux valeurs étant rapportées à l'unité d'aire du joint. Les résultats, résumés dans le tableau VI.7 ( $c_j^0(1)$ ) et dans la figure VI.19 (courbe 1) conduisent à une relation  $c_j^0 = f(\theta)$  présentant un maximum à  $\theta = 53^\circ$ . Cette relation est nettement différente de celle trouvée pour la ségrégation intergranulaire en fonction de  $\theta$ . Si la relation présentée ci-dessus est valable, les minima observés expérimentalement aux désorientations proches de  $45^\circ$  et  $60^\circ$  ne peuvent être expliqués que par des différences très importantes d'énergie de ségrégation en fonction de  $\theta$ . Or, les simulations de structure des joints de grains ont montré que l'énergie des sites favorables à la ségrégation varie très peu en fonction de l'angle de désorientation, dans les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$  (Nowicki, 1989).

**Tableau VI.7. Joints de flexion symétriques  $\langle 001 \rangle$  dans les métaux c.f.c.**

**Structure et concentration limite en espèce ségrégeante aux joints**

$\theta$	(h k l)	Structure du joint *	$c_j^0(1)$	$c_j^0(2)$
10,39°	1 1 0	[120] - 8·[100]	0,076	0,076
22,62°	1 5 0	[120] - 3·[100]	0,125	0,125
28,07°	1 4 0	[120] - 2·[100]	0,143	0,143
36,87°	1 3 0	[120] - [100]	0,167	0,167
43,60°	2 5 0	2·[120] - [100]	0,182	0,090
53,11°	1 2 0	[120]	0,200	0,100
61,93°	3 5 0	[110] - 2·[120]	0,154	0,077
67,38°	2 3 0	[110] - [120]	0,125	0,125
71,08°	5 7 0	2·[110] - [120] - [110] - [120]	0,105	0,105

\* d'après Hasson (1972) et Beaunier (1979)



Le mode de calcul de  $c_j^0$  que nous avons adopté ne prend pas en compte les interactions entre les atomes ségrégés. De plus; il est probable que la configuration, où toutes les unités [120] dans les joints sont occupés par des atomes de silicium ne doit pas nécessairement correspondre au minimum d'énergie, la différence de taille entre l'atome de silicium et l'atome moyen de la matrice étant assez importante. Seule une simulation de structure des joints contenant le silicium ségrégé pourrait déterminer quelle configuration correspond au minimum d'énergie du joint.

Néanmoins, les résultats expérimentaux peuvent être facilement interprétés si nous adoptons la modification suivante dans le mode de calcul de  $c_j^0$ : nous supposons que dans les joints où deux unités structurales se suivent (cf. Tableau VI.7), un seul atome de silicium peut être présent dans une paire d'unités [120]. Cette modification conduit à un changement essentiel de la courbe  $c_j^0 = f(\theta)$  dans le domaine de désorientations entre 37 et 70° (Tableau VI.7 -  $c_j^0(2)$  et Fig.VI.19 - courbe 2). Selon ce modèle, la concentration limite présente trois maxima : à  $\theta = 37^\circ$ , 53° et 67°, le premier étant plus important que les deux autres. Cette prévision théorique est parfaitement compatible avec les résultats expérimentaux de ségrégation intergranulaire du silicium (Fig.VI.16).

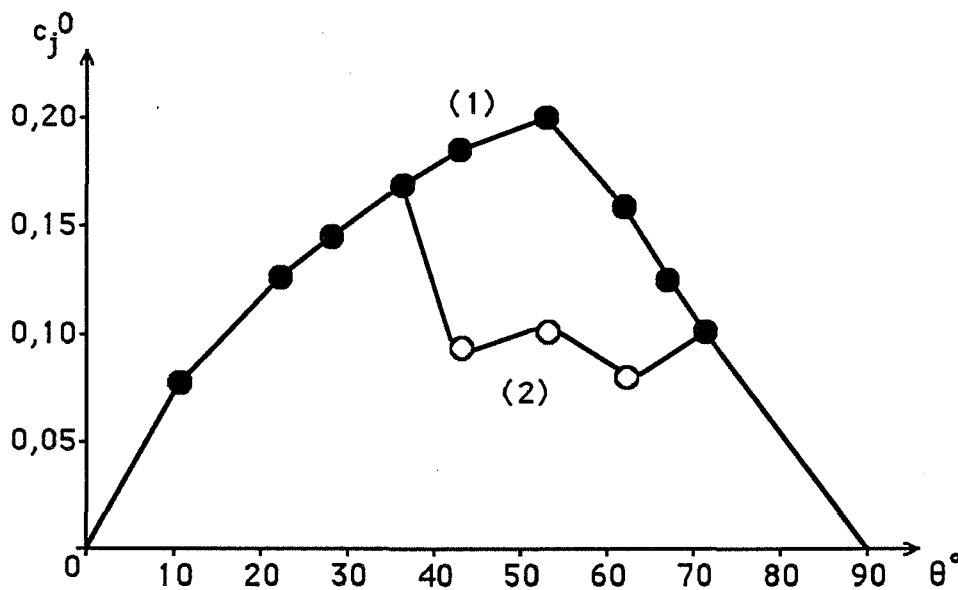


Fig. VI.19. Concentration limite en silicium aux joints de grains de flexion  $\langle 001 \rangle$  - prévision théorique

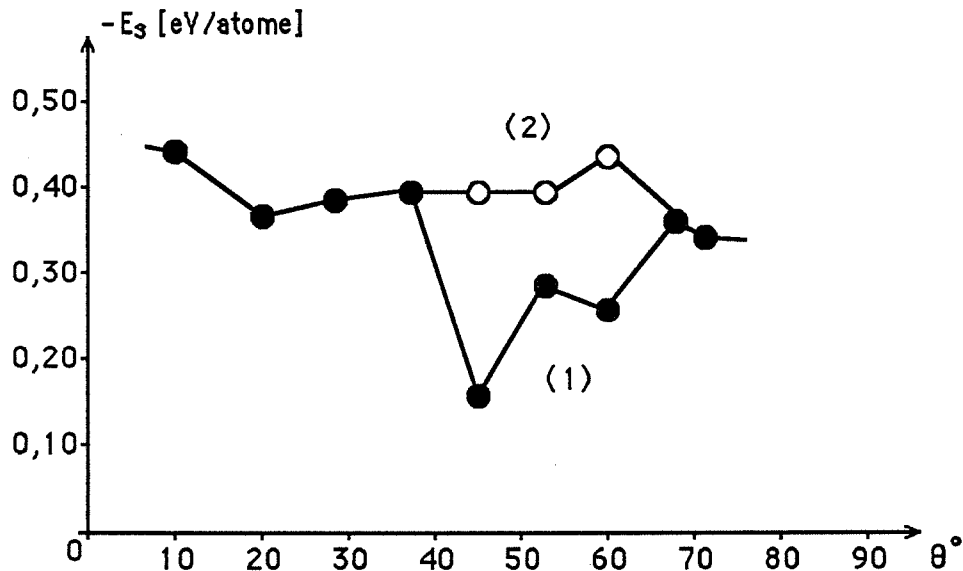


Fig. VI.20. Energie de ségrégation du silicium dans les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$  d'acier inoxydable calculée à partir des résultats du test potentiostatique de corrosion intergranulaire en utilisant les concentrations limites en silicium au joint selon Tableau VI.7.

### 3.2.2.2. Calcul de l'énergie de ségrégation en fonction de l'angle de désorientation dans les bicristaux de flexion $\langle 001 \rangle$

L'énergie de ségrégation  $E_s$  est un autre paramètre pouvant influencer le niveau de ségrégation. Il n'existe que très peu d'études concernant sa relation avec la structure des joints. Fraczkiwicz (1986) a trouvé, dans les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$  de cuivre contenant du bismuth, des valeurs de  $E_s$  légèrement différentes en fonction de la désorientation, mais il n'a pas été possible d'établir une corrélation entre ces deux grandeurs.

Dans le travail cité,  $c_j^0$  a été considéré comme indépendant de l'angle de désorientation. La signification des variations de  $E_s$  constatées est donc discutable.

Nous avons calculé l'énergie de ségrégation du silicium dans les bicristaux d'acier inoxydable en utilisant les résultats expérimentaux de corrosion intergranulaire et les valeurs de  $c_j^0$  calculées dans le paragraphe précédent. Les résultats sont résumés dans la figure VI.20.

La valeur de l'énergie dépend fortement du critère utilisé pour l'estimation de  $c_j^0$ . Dans le premier cas ( $c_j^0(1)$ ), l'interprétation des résultats expérimentaux conduit, dans les cas des joints  $\theta = 45, 53$  et  $60^\circ$ , à des valeurs de  $E_s$  nettement inférieures à celles calculées pour d'autres joints (Fig. VI.20 - courbe 1). Rien ne permet d'expliquer une telle différence, d'autant plus que les énergies de ségrégation vers tous les autres joints analysés sont presque identiques. Il est

nécessaire, pour que les énergies de ségrégation vers les joints  $\langle 001 \rangle 45^\circ$ ,  $53^\circ$  et  $60^\circ$  soient comparables avec celles qui caractérisent les autres joints, que les  $c_j^0$  des joints en question soient inférieures par rapport au premier mode de calcul. L'utilisation des valeurs de  $c_j^0(2)$  n'est cependant pas possible directement dans les joints  $45^\circ$  et  $53^\circ$ , les concentrations réelles du silicium aux joints étant supérieures aux valeurs respectives de  $c_j^0(2)$ . La courbe (2) de la figure VI.20 est donc obtenue en admettant, dans le cas des joints  $\langle 001 \rangle 45^\circ$  et  $53^\circ$ , des valeurs de  $c_j^0$  intermédiaires entre  $c_j^0(1)$  et  $c_j^0(2)$ .

Comme la situation où les différences entre les énergies de ségrégation vers les différents joints de flexion  $\langle 001 \rangle$  sont très faibles, est très vraisemblable, l'analyse de la relation  $E_s = f(\theta)$  justifie notre proposition pour le calcul de  $c_j^0$  (§ 3.2.2.1).

### 3.2.2.3. Relation entre l'orientation du plan du joint et la ségrégation dans les bicristaux symétriques de flexion $\langle 001 \rangle$

L'analyse de l'orientation du plan du joint dans les bicristaux symétriques de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$ , effectuée en utilisant comme critère la distance interplanare  $d$  (Chapitre II), selon Bouchet et Priester (1986), conduit à une relation très étroitement liée à celle de la ségrégation intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation. La fonction  $d/a = f(\theta)$ , présentée dans la figure VI.21, possède deux minima, aux désorientations de  $45^\circ$  et  $62^\circ$  environ. Le maximum à  $53^\circ$  est supérieur à deux autres, qui sont situés vers  $37^\circ$  et  $67^\circ$ . La ségrégation intergranulaire augmente donc lorsque  $d$  augmente. Ce résultat suggère donc une relation entre  $d$  et  $c_j^0$ , cette dernière grandeur étant probablement déterminante pour le niveau de ségrégation (cf § 3.2.2.1-2).

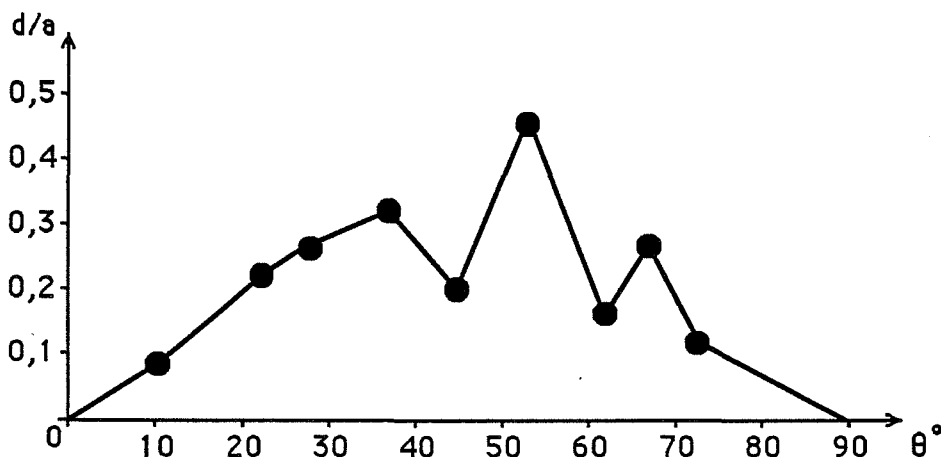


Fig. VI.21. Influence de l'angle de désorientation dans les bicristaux symétriques de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  sur la distance interplanare du plan du joint:  $d/a = (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$

### 3.3. Joints asymétriques de flexion autour de $\langle 001 \rangle$

Dans la plupart des échantillons bicristallins, il existe des segments de joints qui s'écartent de la position de symétrie (Fig.VI.22). La plupart de ces segments se caractérisent par de faibles angles d'asymétrie  $\phi$  qui peuvent être négligés si l'on applique le critère de Brandon (VI.4). Les joints asymétriques avec  $\phi > 10^\circ$  sont peu nombreux, il n'est donc pas possible d'effectuer une étude systématique de l'influence de l'asymétrie sur le niveau de ségrégation. Généralement la déviation de la position de symétrie n'a pas grande influence sur la ségrégation. Seulement dans le joint  $\langle 001 \rangle 60^\circ$ , la déviation de la position de symétrie provoque systématiquement une augmentation de l'intensité d'attaque (Fig.VI.22).

Les résultats obtenus ne sont pas très significatifs parce que les variations de  $\mathcal{I}$  en fonction de  $\phi$  ne dépassent pas les limites de variation du niveau de ségrégation dans le joint symétrique dans le même échantillon.

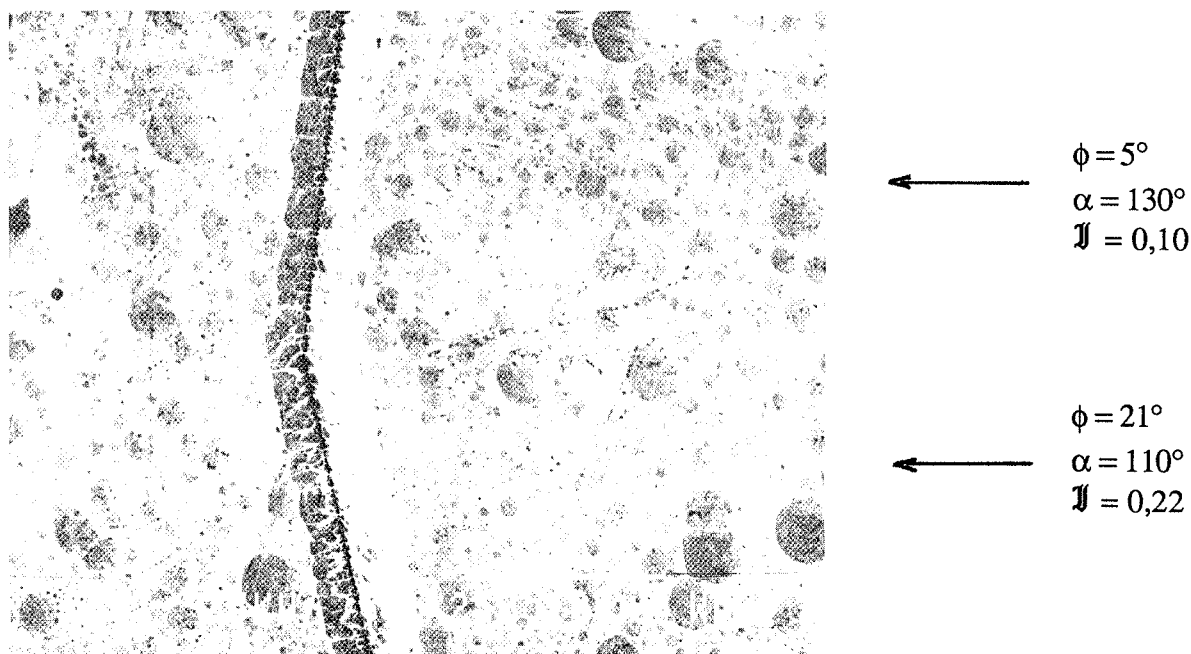


Fig. VI.22. Corrosion intergranulaire du bicristal N°33 ( $\langle 001 \rangle 60^\circ$ ) dans l'acide sulfurique 2N à 650 mV/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La prévision théorique du comportement des joints asymétriques vis-à-vis de la corrosion intergranulaire peut être basée sur les simulations de structure des joints asymétriques dans les métaux purs (Hasson, 1972). Ainsi, pour les faibles angles d'asymétrie ( $\phi < 15^\circ$ ), chaque joint asymétrique peut être représenté par une structure de marches, parallèles au joint  $\phi = 0^\circ$  et  $\phi = 45^\circ$ ,

ce dernier étant équivalent au joint symétrique  $\theta' = \pi/2 - \theta$  (cf. Chapitre II). Hasson suggère aussi que la structure des joints fortement asymétriques se compose d'unités structurales qui caractérisent les joints symétriques. La structure atomique des joints asymétriques varie donc très peu par rapport aux joints symétriques, les uns et les autres étant composés des mêmes unités structurales. Il en résulte qu'en principe les sites favorables à la ségrégation seront les mêmes que dans les joints symétriques. La concentration limite en espèce ségrégeante dans un joint asymétrique devrait varier de façon monotone de  $c_j^0(\theta)$  à  $c_j^0(\pi/2 - \theta)$ . Les joints asymétriques devraient donc contenir plus ou moins d'atomes de l'élément ségrégeant en fonction du rapport entre les concentrations limites dans le joint symétrique  $\theta$  et dans son complémentaire  $\theta'$ . Dans le cas du joint  $\langle 001 \rangle 62^\circ$ , la corrosion intergranulaire devrait donc être d'autant plus forte que l'angle d'asymétrie est plus élevé (cf. Tableau VI.7 et Fig. VI.22).

### 3.4. Discussion

Les études des relations entre la ségrégation et la structure intergranulaires sont très peu nombreuses à cause des difficultés expérimentales, liées généralement à la fabrication des bicristaux orientés. Le seul travail systématique mené à l'aide de bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$  de cuivre contenant du bismuth (Fraczkiewicz, 1986) a abouti à un résultat prouvant l'existence de différences de niveau de ségrégation en fonction de l'angle de désorientation. Les résultats présentés par Beaunier (1979), concernant la corrosion intergranulaire de bicristaux d'acier inoxydable, ont été interprétés en termes d'influence de la structure du joint sur la corrosion, sans évoquer le phénomène de ségrégation du silicium. Nous avons montré que ce phénomène n'est pas négligeable, même dans les bicristaux contenant 0,05% Si environ. En outre, les aciers de très haute pureté ne subissent jamais une dissolution intergranulaire, ce qui prouve que les perturbations de la structure atomique au niveau du joint de grains ne sont pas suffisantes pour provoquer seules la formation d'un sillon d'attaque.

Nous avons proposé une analyse de la relation entre la ségrégation intergranulaire du silicium dans les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$  d'acier inoxydable 17-13, contenant 0,3 et 0,8% Si en masse. L'estimation de niveau de ségrégation a été effectuée en utilisant la relation empirique entre  $c_j(\text{Si})$  et l'intensité de la corrosion intergranulaire transpassive, à potentiel fixe, dans l'acide sulfurique 2N. Néanmoins, les valeurs numériques des concentrations intergranulaires en silicium doivent être considérées comme approximatives, en raison de l'utilisation de la méthode de Palmberg dans l'analyse des spectres Auger. A cause d'une forte influence du chrome sur l'intensité de l'attaque, tous les résultats ont été extrapolés pour obtenir les angles des sillons correspondant, pour la teneur en silicium donnée, à l'alliage contenant 17% Cr.

La ségrégation intergranulaire varie fortement en fonction de l'angle de désorientation, prouvant ainsi que l'énergie du joint dans les métaux purs n'est pas un bon critère pour prévoir le comportement du joint vis-à-vis de la ségrégation. Dans les deux groupes des bicristaux étudiés (0,25 et 0,8%Si), la ségrégation est la plus forte dans le joint  $\Sigma 5$  ( $37^\circ$ ). Nous avons observé également deux autres maxima de la fonction  $c_j(\text{Si}) = f(\theta)$  correspondant aux désorientations  $\Sigma 5$  ( $53^\circ$ ) et  $\Sigma 13$  ( $68^\circ$ ).

L'interprétation des résultats a été effectuée en admettant que le processus de ségrégation peut être décrit par le modèle de McLean de ségrégation d'équilibre. Parmi les deux paramètres pouvant influencer directement le niveau de ségrégation : concentration limite en espèce ségrégeante au joint ( $c_j^0$ ) et énergie de ségrégation ( $E_s$ ), le second est supposé ne pas varier de façon considérable avec l'angle de désorientation dans les bicristaux de flexion  $\langle 001 \rangle$ . Nous avons donc proposé un modèle géométrique, basé sur les simulations récentes de la structure des joints contenant des atomes ségrégés, permettant de calculer  $c_j^0$  en fonction de l'angle de désorientation. Le calcul, prenant en compte tous les sites favorables à la ségrégation dans le joint, conduit à un résultat différent du comportement expérimental. Comme la configuration où tous les sites favorables sont remplis d'atomes du silicium ne doit nécessairement pas correspondre à l'énergie minimale du système, nous avons modifié le modèle en éliminant de la structure des joints, certains atomes ségrégés pouvant introduire une forte perturbation, en raison d'une grande différence entre la taille des atomes du silicium et celle des atomes moyens de la matrice. Les calculs effectués ainsi conduisent à une relation entre  $c_j^0$  et  $\theta$  presque identique à celle trouvée expérimentalement entre  $c_j(\text{Si})$  et  $\theta$  (§ 3.2.1).

Nous ne savons pas si la configuration d'atomes ségrégés au joint correspond à une situation réelle, le problème ne pouvant être résolu que par une simulation de structure des joints de l'acier inoxydable contenant des atomes ségrégés de silicium. Un appui à notre proposition est cependant fourni par les calculs des énergies de ségrégation à partir des résultats expérimentaux de ségrégation intergranulaire (§ 3.2.1). Comme l'unité structurale pouvant contenir des atomes ségrégés est la même dans tous les joints symétriques de flexion  $\langle 001 \rangle$ , il est peu probable que les énergies de ségrégation puissent varier de plus de 100% d'un joint à l'autre, tandis qu'elles sont presque identiques dans la plupart des joints étudiés.

Nos résultats expérimentaux peuvent également être interprétés en termes de variation du paramètre de distance interplanaire proposé par Bouchet et Priestner (1986). La fonction  $d/a = f(\theta)$  a une forme très proche de la relation entre  $\theta$  et le niveau de ségrégation intergranulaire. Selon ce critère, la ségrégation est d'autant plus forte que la distance interplanaire  $d$  est plus élevée. Ce résultat est d'autant plus intéressant que Bouchet et Priestner (1986 et 1987) ont trouvé la relation inverse pour les joints de grains généraux de nickel contenant du soufre.

L'analyse de certains joints asymétriques de flexion n'a pas permis d'établir une relation entre le paramètre d'asymétrie et le niveau de ségrégation intergranulaire. Les différences entre la corrosion intergranulaire des joints symétriques et asymétriques sont généralement faibles et peu systématiques. Par ailleurs, ces différences se situent dans les limites de dispersion des résultats constatée dans les joints symétriques, ce qui nous amène à constater l'absence d'influence mesurable de l'angle d'asymétrie  $\phi$  sur le niveau de ségrégation.

#### 4. CONCLUSIONS

L'analyse de la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables au silicium dans les conditions transpassives nous permet de formuler les conclusions suivantes :

- 1° L'influence du silicium sur l'intensité de l'attaque est nettement plus forte dans les conditions potentiostatiques (acide nitrique et sulfurique) que dans les conditions de corrosion libre (test Huey). Les différences locales de conditions électrochimiques des processus de dissolution sont probablement à l'origine de ce résultat.
- 2° Le phénomène de corrosion intergranulaire des aciers hypereutectiques contenant 200  $\mu\text{g/g}$  C environ (p.ex. URANUS 16) lors du test Huey ne dépend que de façon indirecte de la présence du silicium. Les additions de cet élément, à partir de 0,1% en masse conduisent à une nette diminution de l'intensité d'attaque. En outre, dans les conditions du test Huey, la corrosion intergranulaire des alliages à très basses teneurs en carbone ( $<80 \mu\text{g/g}$ ) est très faible, quelle que soit la teneur en silicium.
- 3° L'attaque des joints de macles lors du test Huey peut conduire à une rapide dissolution intragranulaire. Ce phénomène n'a été observé que dans les aciers de pureté industrielle à basses teneurs en silicium.
- 4° Nous avons proposé l'utilisation du test potentiostatique de corrosion dans l'acide sulfurique pour déterminer la relation entre le niveau de ségrégation du silicium et la structure des joints de grains. Nous avons prouvé l'existence d'une relation linéaire entre le niveau de ségrégation et l'intensité de la corrosion intergranulaire. L'analyse des résultats de l'étude, menée sur des bicristaux de flexion d'acier inoxydable, permet de constater que les variations de la teneur limite en silicium au joint en fonction de sa structure, sont probablement le principal facteur déterminant le niveau de ségrégation intergranulaire du silicium.

## **CONCLUSION GENERALE**





Le problème initial de notre travail de thèse était lié au phénomène de corrosion intragranulaire observée dans l'utilisation industrielle des aciers inoxydables austénitiques à basses teneur en impuretés, dans les conditions électrochimiques proches de la transpassivité. L'utilisation, pour cette étude, d'aciers contenant du silicium, était imposée par le fait que la plupart des phénomènes de corrosion transpassive, généralisée et localisée, sont étroitement liés à la présence de cet élément.

Nous avons montré que la corrosion intragranulaire profonde, sous forme de cavités, n'a lieu que dans les conditions du test Huey (corrosion libre dans l'acide nitrique concentré à ébullition). Son origine se situe, dans la plupart des cas, sur les joints de macles qui subissent une dissolution rapide, mais très irrégulière à partir des piqûres ou figures de corrosion qui s'y forment de façon préférentielle. Probablement à cause d'une augmentation locale de l'agressivité du milieu (effet de crevasse), la vitesse de dissolution à l'intérieur des cavités est supérieure à celle de la surface. Ce phénomène peut être amplifié par le fait que, lors du test Huey, le potentiel de corrosion libre diminue en fonction du temps de maintien, tandis qu'il peut rester élevé à l'intérieur des cavités.

Ce type d'attaque concerne uniquement les aciers contenant au moins 200  $\mu\text{g/g}$  C. Lorsque la teneur en carbone est inférieure à 80  $\mu\text{g/g}$ , aucune attaque préférentielle des joints de macles n'a lieu quelle que soit la teneur en silicium. Lorsque la teneur en silicium est très faible ( $<0,1\%$ ), avec la concentration en carbone proche de 200  $\mu\text{g/g}$ , cette attaque est très forte. Le silicium ne joue donc pas de rôle fondamental dans ce phénomène. En revanche, il semble que l'augmentation de la teneur en silicium dans l'acier contribue à la protection contre ce type d'attaque. Les aciers contenant 4% Si sont pratiquement libres de toute attaque localisée : intra- ou intergranulaire, bien qu'ils se caractérisent par des vitesses de dissolution générale plus élevées que les aciers à basses teneurs en silicium.

D'autres types de corrosion intragranulaire : ondulations et figures d'attaque, sont, en raison de leur faible profondeur, nettement moins dangereux que les cavités.

Bien que la corrosion intergranulaire transpassive des aciers inoxydables semble ne plus poser de difficultés du point de vue de leur utilisation dans la pratique industrielle, plusieurs problèmes liés à la présence du silicium, notamment dans le domaine des teneurs entre 0 et 1% en masse, n'ont pas été expliqués. Comme la ségrégation intergranulaire du silicium est généralement mise en cause pour interpréter la corrosion intergranulaire transpassive, nous avons entrepris une étude fondamentale dont le but était d'une part de donner une explication théorique de la formation des sillons d'attaque et d'autre part d'établir les liens entre la ségrégation et la corrosion intergranulaires.

*Nous rappelons que le phénomène de la corrosion intergranulaire transpassive concerne les matériaux homogènes, libres de précipités d'une seconde phase aux joints, contrairement au cas classique de la corrosion intergranulaire des aciers sensibilisés.*

*Nous avons proposé un modèle de dissolution intergranulaire dans les conditions transpassives, basé sur l'existence de différences des vitesses de dissolution entre la matrice et le joint de grains. L'angle d'ouverture du sillon d'attaque, constant en fonction du temps, à potentiel fixe, est proposé comme critère d'intensité de la corrosion.*

*La présence des variations de composition chimique au joint par rapport à la matrice est considérée comme le facteur essentiel de la corrosion intergranulaire, bien que le modèle n'exclut pas la possibilité d'apparition des sillons d'attaque en absence des ségrégations.*

*L'application du modèle couplé à la théorie de ségrégation d'équilibre de McLean donne une relation entre la teneur en silicium dans l'acier et l'intensité de l'attaque intergranulaire. Cette relation correspond exactement à l'ensemble des données bibliographiques : l'attaque intergranulaire augmente de 0 à 1% Si en masse environ, puis diminue.*

*Nous avons trouvé, à l'aide de la spectroscopie Auger, une relation linéaire entre l'intensité de la corrosion intergranulaire transpassive à potentiel fixe et le niveau de ségrégation du silicium dans les aciers dont les teneurs en silicium sont comprises entre 0 et 1% en masse. Bien que les valeurs numériques des concentrations intergranulaires en silicium ne puissent pas être considérées comme définitives, en raison de l'inexactitude de la méthode de dépouillement des spectres Auger que nous avons utilisé, la validité de la relation linéaire entre les deux grandeurs semble évidente dans le cas des alliages étudiés. L'égalité des potentiels électrochimiques lors des essais de corrosion est la condition nécessaire pour la comparaison des résultats du point de vue de la ségrégation.*

*L'analyse de la relation entre la teneur en silicium et l'intensité de l'attaque intergranulaire lors des deux tests de corrosion utilisés a conduit à des conclusions inattendues concernant le rôle du silicium dans le test Huey. Contrairement aux données bibliographiques, l'attaque des aciers inoxydables dans les conditions de corrosion libre dépend nettement moins de la présence du silicium que lors du test potentiostatique dans l'acide sulfurique. Les aciers ultra-purs contenant 1% Si subissent, dans les conditions du test Huey, une dissolution intergranulaire presque négligeable. Au contraire, les aciers de pureté industrielle contenant 200 µg/g C se caractérisent par une très forte corrosion intergranulaire. Dans ce groupe d'aciers, l'intensité de l'attaque intergranulaire diminue lorsque la teneur en silicium augmente. Nous avons montré que ce résultat surprenant n'est pas contradictoire avec les résultats des études, où la perte de masse des échantillons lors du test Huey est considérée comme critère unique de l'intensité d'attaque.*

Nous avons montré que les différences constatées entre le test Huey et le test potentiostatique dans l'acide sulfurique résultent plutôt des conditions électrochimiques différentes dans les deux tests (potentiel libre dans le test Huey et potentiel imposé dans le test d'acide sulfurique) que des propriétés du milieu. Néanmoins, une très forte corrosion intergranulaire des aciers de pureté industrielle à basses teneurs en silicium lors du test Huey ne peut être expliquée qu'en évoquant l'influence d'un autre élément que le silicium, le plus vraisemblablement du carbone. Il en est de même pour une très forte attaque des joints de macles, discutée précédemment.

En conclusion, les différences entre les deux tests de corrosion rendent quasi impossible l'utilisation du test dans l'acide sulfurique pour la prévision du comportement des aciers vis-à-vis de la corrosion intergranulaire dans les conditions de potentiel libre, dans l'acide nitrique. En revanche, en raison de sa relation avec le niveau de ségrégation intergranulaire du silicium, le test potentiostatique dans  $H_2SO_4$  peut être utilisé comme outil pour l'analyse fondamentale du comportement du silicium au niveau des joints de grains des aciers inoxydables.

La présence d'une forte attaque intergranulaire dans les aciers de pureté industrielle contenant moins de 0,1% Si et 0,02% C testés dans les conditions du test Huey suggère qu'il vaut mieux utiliser les aciers à teneurs en silicium élevées (>4%), dans les conditions proches de transpassivité. Bien que ces aciers se caractérisent par des vitesses de dissolution générale nettement plus élevées que les aciers à bas silicium, ils résistent de façon excellente à toute attaque localisée : inter- et intragranulaire.

Dans le test potentiostatique dans l'acide sulfurique, l'intensité de la corrosion intergranulaire dépend nettement de la teneur en silicium de l'acier. Nous avons donc proposé d'utiliser cette technique d'attaque transpassive pour analyser la relation entre le niveau de ségrégation et la structure des joints. Cette étude a été menée sur des bicristaux de flexion autour de l'axe  $\langle 001 \rangle$  d'acier inoxydable 17Cr-13Ni contenant 0,25 et 0,8% Si.

Nous avons constaté l'existence d'une relation entre la structure du joint et le niveau de ségrégation du silicium. Cette relation est indépendante de l'énergie des joints dans le métal pur. Nous avons proposée une interprétation des résultats fondée sur l'analyse des variations de la concentration limite en silicium au joint en fonction de sa structure. L'évolution de la densité des sites favorables à la ségrégation intergranulaire du silicium, en fonction de l'angle de désorientation dans les joints symétriques de flexion  $\langle 001 \rangle$ , permet d'interpréter correctement les résultats expérimentaux. Une simulation de la structure des joints dans l'acier contenant du silicium serait nécessaire pour vérifier si la configuration qui résulte de notre hypothèse correspond à une situation réelle.



## **BIBLIOGRAPHIE**



- Anthony, T.R. (1969). Acta Metall., **17**, 603-611.
- Armijo, J.S. (1968). Corrosion, **24**, 24-30.
- Assasa, W., P. Guiraldenq, L. Beaunier et M. Froment (1975). J. Phys. C4, **36**, 225-232.
- Assasa, W. et P. Guiraldenq (1974). C.R. Acad. Sci. Paris C, **279**, 59-62.
- Aust, K.T. (1969). Trans. ASM, **61**, 270-277.
- Balluffi, R.W. (1976). Dans Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals. Robinson and Young. p.852.
- Barroux, B. et M. Biscondi (1970). C.R. Acad. Sci. Paris C, **270**, 1156-1158.
- Beaunier, L. (1979). Modèle Théorique de la Dissolution Sélective des Joints de Grains. Application à la Corrosion Intergranulaire. Thèse - Université Paris VI.
- Beaunier, L., M. Froment, D. Lepoutre et C. Vignaud (1976). Métaux - Corros. - Ind., N°610, 211-217.
- Beaunier, L., M. Froment et C. Vignaud (1980). Electrochim. Acta, **25**, 1239-1246.
- Beaunier, L., C. Chefi, A. Larere et C. Vignaud (1982). J. Microsc. Spectrosc. Electron., **7**, 171-182.
- Beaunier, L., M. Froment et C. Vignaud (1984). Symposium: Fundamental Aspects of Corrosion Protection by Surface Modifications, Vol.3. The Electrochemical Society. p.194-204.
- Beaunier, L. et M. Froment (1974). C.R. Acad. Sci. Paris C, **279**, 91-94.
- Biscondi, M. (1982). J. Phys. C6, **43**, 293-309.
- Biscondi, M. (1984). Dans Physical Chemistry of the Solid State: Applications to Metals and their Compounds. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. p.225-241.
- Bolling, R. et S. Winegard (1957). J. Inst. Met., **86**, 492-499.
- Boos, J.-Y. et C. Goux (1970). C.R. Acad. Sci. Paris C, **271**, 978-980.



- Boos, J.-Y. et C. Goux (1974). Localised Corrosion, 3, 556-568.
- Bouchet, D. et L. Priester (1986). Scr. Metall., 20, 961-966.
- Bouchet, D. et L. Priester (1987). Scr. Metall., 21, 475-478.
- Briant, C. L. (1980). Corrosion, 36, 497-509.
- Briant, C. L. (1983). Acta Metall., 31, 257-266.
- Briant, C. L. (1987). Metall. Trans. A, 18A, 691-699.
- Briant, C. L., R. A. Mulford et E. L. Hall (1982). Corrosion, 38, 468-477.
- Cabané, J. (1984). Ségrégation et Précipitation Intergranulaires dans les Métaux. Ecole d'Eté de Métallurgie Physique sur les Joints de Grains - Carry-le-Rouët. p.161-199.
- Camus, A., A. Désestret, M. Froment et P. Guiraldenq (1967). C.R. Acad. Sci. Paris C, 264, 425-428.
- Champion, F. A. (1964). Dans Corrosion Testing Procedures, 2<sup>e</sup> éd. Chapman and Hall, London. p.378-386.
- Coriou, H., A. Désestret, L. Grall et J. Hochmann (1964). Mém. Sci. Rev. Métall., LXI, N°3, 177-183.
- Davis, L. E., N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach et R. E. Weber (1976). Dans Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Phys. Electr. Ind.
- Désestret, A. (1964). Contribution à l'Etude de la Transpassivité des Aciers Inoxydables. Thèse - Université de Paris.
- Désestret, A., I. Epelboin, M. Froment et P. Guiraldenq (1968). Corros. Sci., 8, 225-234.
- Désestret, A., M. Froment et P. Guiraldenq (1969). C.R. Acad. Sci. Paris C, 269, 1505-1508.
- Désestret, A., M. Froment et P. Guiraldenq (1969). Mém. Sci. Rev. Métall., LXVI, N°5, 589-604.

- Desestret,A., J.Ferriol et G.Vallier (1977). Matér. Tech. (Paris), N°9/10, 3-18.
- Desestret,A., G.Gay et P.Soulinac (1982). 25<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie de Saclay, INSTN. p.121-133.
- Desestret,A. et M.Froment (1965). Mém.Sci.Rev.Métall., LXII, N°2, 135-141.
- Elkholy,A., J.Galland, P.Azon et P.Bastien (1977). C.R.Acad.Sci.Paris C, 284, 363-367.
- Erb,U., H.Gleiter et G.Schwitzgebel (1982). Acta Metall., 30, 1377-1380.
- Erhart,H. et H-J.Grabke (1981). Scr. Metall., 15, 531-534.
- Flis,J.(1968). J.Brit.Corros.Inst., 3, 182-190.
- Fraczkiewicz,A.(1986). Ségrégation d'Equilibre du Bismuth aux Joints de Flexion Pure dans le Cuivre: Etude Expérimentale et Simulation par Ordinateur. Thèse - ENSM - Saint-Etienne.
- Fraczkiewicz,A. et M.Biscondi (1985). J.Phys C4, 46, 497-503.
- Froment,M.(1975). J.Phys C4, 36, 372-385.
- Froment,M. et C.Vignaud (1971). C.R.Acad.Sci.Paris C, 272, 165-168.
- Froment,M. et C.Vignaud (1972). C.R.Acad.Sci.Paris C, 275, 75-78.
- Fuzhou,Y., X.Chunchun et Y.Jianming (1984). Dans Compte Rendu: Congrès International de Corrosion Métallique, Toronto, vol.2, p.588-592.
- Gibbs,J.W.(1928). Dans Collected Works. New York.
- Gleiter,H.(1970). Acta Metall., 18, 117-126.
- Grovenor,C.R., P.E.Batson, D.A.Smith et C.Wang (1984). Philos.Mag., 50A, 409-415.
- Guttmann,M., P.Dumoulin, Nguyen Tan-Tai et P.Fontaine (1981). Corrosion, 37, 416-424.
- Hasson,G.C. et C.Goux (1971). Scr. Metall., 5, 889-894.

Hatwell,H.(1956). Rev. de Métall., LXIII, N°10, 729-749.

Herbeuval,I., M.Biscondi et C.Goux (1973). Mém.Sci. Rev.Métall., LXX, N°1, 39-46.

Hochörtler,G. et E.M.Horn (1984).Dans Compte Rendu: Congrès International de Corrosion Métallique, Toronto, vol.3, p.444.

Hondros,E.D.(1975). J.Phys.C4, 36, 117-135.

Horn,E.M. et A.Kügler (1977). Z.Werkstofftech., 8, 362-370.

Joshi,A.(1975). Scr. Metall., 9, 251-260.

Joshi,A. et D.F.Stein (1972). Corrosion, 28, 321-329.

Karlsson,L., H.Nordén et H.Odelius (1988). Acta Metall., 36, 1-12.

Karlsson,L. et H.Nordén (1988). Acta Metall., 36, 13-24.

Kolotyrrin,Y.M., O.V.Kasparova et S.D.Bogolyoubski (1984).Dans Compte Rendu: Congrès International de Corrosion Métallique, Toronto, vol.1, p.130-133.

Le Coze,J., M.Biscondi, J.Levy et C.Goux (1973). Mém.Sci.Rev.Métall., LXX, N°5, 397-407.

Le Coze,J., M.Biscondi et C.Goux (1973). C.R.Acad.Sci.Paris C, 276, 479-481.

Legett,J.R. et H.W.Paxton (1962), Corros. Sci., 2, 217-225.

Losovatskaya,L.P.(1983). Zashch. Met., 14, 923-926.

McLean,D.(1957). Dans Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford.

Mulford,R.A., E.L.Hall et C.L.Briant (1983). Corrosion, 39, 132-143.

Murr,L.E.(1975). Dans Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley Publishing Company.

Nowicki,T. et M.Biscondi (1987). J.Phys. Proceedings of "Interface Science and Engineering - Lake Placid (à paraître)

Ogura,T., C.J.McMahon, H.C.Feng et V.Vitek (1978). Acta Metall., 26, 1317-1330.

Ogura,T., A.Makino et T.Masumoto (1980). Scr. Metall., 14, 887-889.

Ogura,T. A.Makino et T.Masumoto (1981). J. Inst.Met. Journal, 45, 1093-1101.

Ogura,T., T.Watanabe, S.Karashima et T.Masumoto (1987). Acta Metall.,35, 1807-1814.

Perrin,A.R. et K.T.Aust (1981). Mater. Sci. Eng., 51, 165-174.

Pourbaix,M.(1973). Dans Lectures on Electrochemical Corrosion, Plenum Press. New York - London.

Qian,X.R. et Y.T.Chou (1984). Dans Compte Rendu: Congrès International de Corrosion Métallique, Toronto, vol.1, p.98.

Stolarz,J.(1984).DEA de Métallurgie. ENSMSE - INPG.

Stolarz,J., J.Paire, J.Le Coze et A.Désestret (1985). Mèm.Sci.Rev.Métall., 82, N°9, p.461.

Stolarz,J., J.Le Coze et A.Désestret (1987). Dans Proceedings of "XII<sup>th</sup> Conference on Physical Metallurgy, Katowice, vol.2, p.275-282.

Streicher,M.A.(1959). J.Electrochem.Soc., 106, 161-169.

Sutton,A.P. et V.Vitek (1983). Phil.Trans.R.Soc.(London), A309, 1.

Suzuki,S., M.Obata, K.Abiko et H.Kimura (1983). Scr. Metall., 17, 1325-1328.

Uhlig,H.H.(1970). Dans Corrosion and Protection. Dunod - Paris.

Vermilyea,D.A., C.S.Tedmon et D.E.Broecker (1975). Corrosion, 31, 222-223.

Watanabe,T., T.Murakami et S.Karashima (1978). Scr. Metall., 12, 361-365.



ANNEXE
--------

Tableau A1. Compositions chimiques des échantillons bicristallins (pourcentage pondéral)

N°	$\theta^*$	%Cr (a)	%Ni (a)	%Si (a)	%C (b)	%P (b)	%S (b)	d** [mm]
1	10°	15,8	12,7	0,33	41	<25	<10	15
2	10°	17,9	13,5	0,37	57	<25	<10	85
3	32°	15,6	13,0	0,30	19	<25	<10	15
4	32°	16,1	13,2	0,35	15	<25	<10	70
6	32°	17,8	14,7	0,11	22	<25	<10	70
7	32°	16,8	14,5	0,10	21	<25	<10	10
8	70°	18,2	14,8	0,28	18	<25	<10	95
9	70°	17,1	13,7	0,24	28	<25	<10	20
10	70°							10
11	20°	17,8	15,3	<0,05	13	<25	<10	35
12	45°	16,0	13,7	<0,05	18	<25	<10	70
13	20°	17,2	14,2	0,19	14	<25	<10	10
14	20°	17,8	14,3	0,29	20	<25	<10	30
15	20°	18,7	14,6	0,26	25	<25	<10	75
16	60°	17,2	12,9	0,06	32	<25	<10	35
17	28°	16,7	13,5	0,09	16	<25	<10	80
18	20°	15,9	12,7	0,72	17	<25	<10	20
19	20°	17,3	13,1	0,83	20	<25	<10	80
20	70°	16,0	12,4	0,63	11	<25	<10	10
21	67°	16,4	12,2	0,77	22	<25	<10	20
22	67°	17,7	12,9	0,94	25	<25	<10	90
23	67°	16,0	12,2	0,25	76	<25	<10	12
24	67°	17,0	12,8	0,30	64	<25	<10	70
25	28°	15,8	12,3	0,24	67	<25	<10	20
26	28°	16,7	13,0	0,29	52	<25	<10	80
27	45°	15,6	12,6	0,81	13	<25	<10	20
28	45°	16,7	13,5	0,85	14	<25	<10	75
29	53°	15,8	12,7	0,65	55	<25	<10	15
30	28°	16,1	13,2	0,84	16	<25	<10	40
31	45°	17,4	14,2	0,30	69	<25	<10	20
32	45°	18,7	14,7	0,36	68	<25	<10	85
33	60°	16,1	12,6	0,86	49	<25	<10	40
34	53°	15,7	12,3	0,29	57	<25	<10	10
35	53°	17,0	12,9	0,36	63	<25	<10	90
36	37°	14,8	12,4	0,13	18	<25	<10	90
37	37°	15,6	12,9	0,23	25	<25	<10	25
38	37°	16,8	12,8	0,23	30	<25	<10	85
39	37°	15,9	12,4	0,71	45	<25	<10	15
40	37°	17,1	13,1	0,94	33	<25	<10	85
41	54°	16,0	11,7	0,05	29	<25	<10	60
42	60°	17,3	12,4	0,23	49	<25	<10	25

\* angle de désorientation autour de l'axe &lt;001&gt;

\*\* position de l'échantillon dans le bicristal (distance à partir du germe)

(a) pourcentage pondéral

(b)  $\mu\text{g/g}$



**AUTORISATION de SOUTENANCE**

Vu les dispositions de l'article 15 Titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984  
relatif aux études doctorales,

Vu les rapports de présentation de :

M. André DESESTRET  
M. Francis DABOSI

**Monsieur Jacek STOLARZ**

est autorisée à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du  
diplôme de DOCTEUR de L'ECOLE DES MINES DE PARIS et de L'ECOLE DES  
MINES DE SAINT-ETIENNE, spécialité : SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

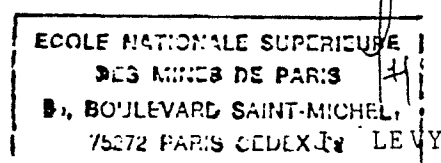
Fait à St Etienne le : 11 janvier 1989

PARIS, le 12 Janvier 1989

Le Directeur de l'E.M.S.E



Le Directeur de l'E.M.P









Nom: STOLARZ Jacek

Titre de la thèse: Corrosion d'aciers inoxydables austénitiques au silicium dans les conditions transpassives

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clés:

- aciers inoxydables austénitiques;
- silicium;
- corrosion généralisée;
- corrosion localisée;
- bicristaux;
- joints de grains;
- ségrégation.

**Résumé:** Le rôle du silicium dans les processus de corrosion localisée dans le domaine des potentiels transpassifs dépend fortement des conditions expérimentales. Dans le test Huey (potentiel de corrosion libre), le silicium contribue à la diminution des intensités de la corrosion intra- et intergranulaire. Dans les conditions potentiostatiques ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), un maximum de la corrosion intergranulaire est observé lorsque la teneur en silicium est de 1% en masse.

Nous avons proposé un modèle électrochimique de dissolution intergranulaire dans les conditions transpassives. La présence des ségrégations est considérée comme le facteur principal de la formation des sillons d'attaque intergranulaire. La spectrométrie Auger a montré que l'angle du sillon d'attaque, peut être utilisé comme mesure du niveau de ségrégation du silicium dans les joints de grains d'aciers inoxydables.

Nous avons utilisé le test potentiostatique de corrosion pour examiner la ségrégation du silicium dans les joints de flexion autour de  $\langle 001 \rangle$  de l'acier inoxydable 17-13. Les résultats expérimentaux ont été interprétés en utilisant le modèle de ségrégation de McLean et des résultats récents de simulation de structure des joints de grains.